ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN,
A. A. NOYES IN PASADENA, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, TH. W. RICHARDS IN
CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN ROSTOCK,
R. WEGSCHEIDER IN WIEN SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCVIII. BAND, 2. HEFT

MIT 7 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1921

Ausgegeben am 17. Juni 1921

Inhalt.

Seite

Mario Basto Wagner, Allgemeine Methoden zur Ermittlung der wahren molekularen Konstitution reiner Stoffe und ihrer Mischungen 81

P. Lasareff, Untersuchungen über das Grundgesetz der Photochemie. 94

W. Herz, Die Wärmeausdehnung geschmolzener Salze 98

E. Ramann und *H. Sallinger*, Die Umsetzungen in heterogenen Systemen. Mit 7 Figuren im Text. 108

Mario Basto Wagner, Thermodynamik der Mischungen. Neunter Teil 151

Bücherschau.

Leonor Michaelis, Praktikum der physikalischen Chemie, insbesondere der Kolloidchemie . . 157

Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden 157

W. Moldenhauer, Die Reaktionen des freien Stickstoffs. 158

Walther Dietrich, Einführung in die physikalische Chemie 159

Sven Bodforss, Die Äthylenoxyde 159

Robert Schwarz, Chemie der anorganischen Komplexverbindungen. 160

W. Fahrion, Die Fabrikation der Margarine, des Glycerins und Stearins 160

Raphael Ed. Liesegang, Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. I. 160

Allgemeine Methoden zur Ermittlung der wahren molekularen Konstitution reiner Stoffe und ihrer Mischungen.

Von

Mario Basto Wagner.

(Eingegangen am 6. 4. 21.)

Die homogenen und heterogenen Gemische können nach zwei wesentlich verschiedenen thermodynamischen Methoden behandelt werden. Die eine, naturgemäss die ältere, untersucht die Gemische vom Standpunkt ihrer unabhängigen Komponenten, die andere, die modernere[1]) und diejenige, die wir in der Abhandlungsreihe „Thermodynamik der Mischungen“[2]) benutzt und weiterentwickelt haben, vom Standpunkt ihrer wahren Komponenten. Um diesen fundamentalen Unterschied in der Behandlungsweise zu kennzeichnen, wollen wir die die unabhängigen Bestandteile der Gemische zur Grundlage ihrer Entwicklungen verwertende Thermodynamik die „Thermodynamik der Gemische nach ihren unabhängigen Komponenten“ oder kürzer die „Thermodynamik der analytischen Zusammensetzung“ — das Wort „analytisch“ in chemischem Sinne verstanden — und die die wirkliche molekulare Konstitution der Gemische berücksichtigende Thermodynamik die „Thermodynamik der Gemische nach ihren wahren Komponenten“, oder wiederum kürzer, die „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung“ nennen. Soviel ich weiss, ist noch nicht auf diesen grundlegenden Unterschied hingewiesen worden. Ja, wir begegnen noch heute vielen Physikern und Chemi-

[1]) Sie ist vorzugsweise von Planck, van der Waals und van Laar angewandt worden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 94 ff.

kern, die die Meinung vertreten, dass eine von fremden Zusätzen freie Thermodynamik der wahren Konstitution nicht möglich sei.

Die „Thermodynamik der Gemische nach ihren unabhängigen Komponenten" — es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass der hier benutzte Begriff der unabhängigen Komponente der von Gibbs festgelegte ist — nimmt durchaus keine Rücksicht auf die wirkliche molekulare Zusammensetzung der von ihr untersuchten Gemische. Für sie massgebend sind allein die Gewichtsmengen der die Systeme bildenden unabhängigen Bestandteile. Ob diese normal oder assoziiert sind, ob sie beim Vermischen chemisch aufeinander reagieren oder nicht, welche Molekülgattungen das Gemisch schliesslich enthält, welche die Konzentrationen dieser wahrhaftigen Komponenten sind, usw., usw., alles dies sind Fragen, welche die „Thermodynamik der analytischen Zusammensetzung" nicht betreffen, Probleme also, die sie als zu ihrem Untersuchungsgebiet nicht gehörig betrachtet. Nicht einmal die molekulare Beschaffenheit der Stoffe wird von ihr vorausgesetzt. Sie arbeitet ebenso gut und vielleicht folgerichtiger unter der Annahme einer kontinuierlichen Ausbreitung der Materie. Die Struktur der Stoffe ist eben eine jener Fragen, die sie prinzipiell nicht interessieren. Diese in so hohem Grade von Voraussetzungen freie Thermodynamik ist natürlich von weit ausgedehnterer Anwendbarkeit als eine Thermodynamik, welche die wirkliche Zusammensetzung der Systeme in Rechnung zu ziehen sucht. Dafür werden aber auch ihre Resultate eine so allgemeine Form erhalten, dass wir absolut nichts über die innere Natur der Gemische erfahren. Planck gibt im dritten Kapitel seiner „Vorlesungen über Thermodynamik" eine meisterhafte Darstellung der „Thermodynamik der analytischen Zusammensetzung".

Weit anspruchsvoller ist die „Thermodynamik der Gemische nach ihren wahren Komponenten", d. h. nach Zahl und Art der Molekülgattungen, die die Gemische zusammensetzen. Sie strebt nach eingehendster Kenntnis des inneren Mechanismus der Gemische. Sie will einen Einblick erhalten in die elementare Natur der homogenen und heterogenen Systeme. Aufs genaueste will sie uns unterrichten über Zahl und Art der Molekülgattungen, die die Phasen zusammensetzen, über die eventuellen chemischen Reaktionen, die zwischen diesen Molekülgattungen bestehen, über die Änderung ihrer Menge mit der Temperatur und dem Druck, usw., usw. Sie stellt sich, wie wir sehen, eine oft ungemein schwierige Aufgabe.

Auf Grund der „Thermodynamik der analytischen Zusammensetzung" können wir sofort, ohne irgendwelche Kenntnisse über die

elementare Konstitution der Systeme zu besitzen, eine, wenn auch begrenzte Reihe von Gesetzen aufstellen, die von dem Gemisch befolgt werden müssen und die einer experimentellen Prüfung direkt zugänglich sind[1]).

Auf Grund der „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung“ können wir dagegen von vornherein über das Verhalten des Gemisches nichts aussagen. Solange die wahre Konstitution desselben nicht bekannt ist, ist die „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung“ ihm gegenüber vollkommen machtlos. Sind wir aber hierüber hinreichend unterrichtet, so vermögen wir auf Grund dieser Thermodynamik viel weiter zu gehen als auf Grund der anderen, und äusserst wichtige Aufschlüsse über das Verhalten des Systems zu geben. Wir erhalten sofort eine tiefe Einsicht in den inneren Mechanismus desselben.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass die „Thermodynamik der analytischen Zusammensetzung“ zur Untersuchung irgendeines chemischen Systems der Kenntnis seiner analytischen Komponenten, während die „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung“ der Kenntnis seiner wahren Komponenten bedarf.

Die erste Thermodynamik ist demnach — um mich eines allerdings in gewisser Hinsicht nicht ganz zutreffenden Bildes zu bedienen — ein für den beabsichtigten Zweck recht unzureichendes und wohl nur als Notbehelf zu betrachtendes Werkzeug, die zweite Thermodynamik dagegen das adequate und in jeder Beziehung geeignete Instrument. Oder ein anderes Bild, eins, das die Verhältnisse vielleicht besser wiedergibt, benutzend: Auf Grund der „Thermodynamik der analytischen Zusammensetzung“ betrachten wir die Systeme gleichsam mit unbewaffnetem Auge, nur die allgemeinsten Züge werden erkennbar. Auf Grund der „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung“ untersuchen wir die Systeme gleichsam mit der Lupe, wir dringen in das Innere ein.

Wie wir gesagt haben, lässt sich die „Thermodynamik der Gemische nach ihren wahren Komponenten“ nur auf Systeme anwenden, deren molekulare Beschaffenheit bekannt ist. Nun sind die Methoden, über die die Wissenschaft gegenwärtig verfügt, um die wahrhafte Konstitution der Stoffe festzustellen, im allgemeinen recht dürftig und nicht allzu zuverlässig, wenn sie uns auch zuweilen recht wertvolle Fingerzeige, meist allerdings nur qualitativer Art, zu geben vermögen. Angesichts dieser Tatsache könnte also auf den ersten Blick die Auf-

---

1) Planck, loc. cit.

stellung einer „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung“ verfrüht erscheinen. Das ist aber ein Irrtum. Uns steht es nämlich frei, Systeme von ganz beliebiger molekularer Konstitution auszudenken und auf diese die neue thermodynamische Methode anzuwenden. Die Gesetze, zu denen wir auf diese Weise geführt werden, können wir dann mit den Gesetzen vergleichen, denen die Systeme in der Natur gehorchen. Finden wir, dass zwischen den theoretischen und empirischen Gesetzen volle Übereinstimmung herrscht, so sind wir wohl berechtigt anzunehmen, dass die molekulare Zusammensetzung der wirklichen identisch ist mit der von uns ausgedachten Systeme. Auf diese Weise sind wir beispielsweise zu der Erkenntnis gelangt, dass die Komponenten derjenigen Systeme, deren Mischungswärme Null ist, notwendig monomolekulare Stoffe sind.

Im Prinzip ist also die Arbeitsmethode der „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung“ folgende:

1. Die physikalische Chemie liefert uns auf Grund mannigfaltiger nichtthermodynamischer Methoden, meist molekulartheoretischen oder rein empirischen Ursprungs — später können die Ergebnisse der neuen thermodynamischen Methode hinzugezogen werden — ein in qualitativer Hinsicht angenähertes Bild der wahren molekularen Konstitution des zu untersuchenden Systems.

2. Dieses Bild wird von uns zunächst als exakt hingenommen.

3. Auf dieses hypothetische Bild wenden wir die Prinzipien der neuen Thermodynamik an.

4. Die Gesetze, die für das hypothetische System abgeleitet werden, werden dann mit den Gesetzen verglichen, denen das wirkliche System folgt.

5. Herrscht in jeder Beziehung volle Übereinstimmung zwischen den theoretisch gewonnenen und den empirisch gefundenen Gesetzen, so sprechen wir dem benutzten hypothetischen Bild volle Wirklichkeit zu, d. h. wir behaupten, dass das wirkliche System genau dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das hypothetische.

6. Herrscht angenäherte Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem empirischen Verhalten, so sprechen wir dem hypothetischen Bild eine mehr oder minder grosse Wahrscheinlichkeit zu, d. h. das wirkliche System wird angenähert dieselbe Zusammensetzung besitzen wie das hypothetische.

7. Besteht keine Übereinstimmung des Verhaltens, so ist die angenommene Konstitution des Systems nicht die wirkliche. Wir werden

uns infolgedessen veranlasst sehen, das ursprüngliche hypothetische Bild abzuändern.

Bei relativ einfachen Systemen wird es auf diese Weise stets gelingen, die wahre Zusammensetzung derselben festzustellen. Je verwickelter aber die Systeme werden, um so geringer wird auch die Zuverlässigkeit unserer die Konstitution derselben betreffenden Annahmen sein. In derartigen Fällen stellt die „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung" auch nur eine Methode, wenn auch bei weitem die zuverlässigste, die wahre molekulare Beschaffenheit der Systeme angenähert zu ermitteln[1]).

Nach diesen grundlegenden Betrachtungen wollen wir das eigentliche Problem dieser Abhandlung in Angriff nehmen.

Es liege ein reiner Stoff oder ein Gemisch von reinen Stoffen in festem oder flüssigem Zustande zur Untersuchung auf dessen wahre molekulare Konstitution vor.

Unser erster Schritt zur Lösung des gestellten Problems wird darin bestehen, das empirische Verhalten des gegebenen Stoffes oder Stoffgemisches nach denjenigen Richtungen hin zu ermitteln, die von der neuen Thermodynamik theoretisch bearbeitet werden können. Hierbei kommt stets dasselbe Verfahren zur Anwendung: Man setzt zu dem zu untersuchenden System wechselnde Mengen eines Zusatzstoffes, den man zweckmässig chemisch einheitlich und monomolekular wählt, und untersucht diesen Vorgang nach verschiedenen Seiten hin.

Ist das empirische Verhalten des Systems gegenüber Konstitutionsänderungen bekannt, so werden wir auf Grund aller uns zu Gebote stehenden physikalisch-chemischen Erfahrungen dasjenige hypothetische Bild auszusuchen haben, dem der höchste Grad von Wahrscheinlichkeit, d. h. der grösste Anspruch auf Realität zukommt.

Wir werden natürlich bei einem gegebenen System mit nach Möglichkeit einfachsten Hypothesen beginnen und nur allmählich zu verwickelteren Annahmen übergehen.

Was nun zunächst reine Stoffe anbetrifft, so ist die einfachste Konstitution, die wir ihnen zuschreiben können, die monomolekulare. Steht diese Voraussetzung in Widerspruch mit dem Verhalten des untersuchten Stoffes, so müssen wir ihm eine anomale Zusammen-

---

[1]) In einer demnächst erscheinenden Arbeit werden wir auf die Beziehungen zu sprechen kommen, welche die „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung" mit der „Thermodynamik der analytischen Zusammensetzung" verknüpfen.

setzung zusprechen. Das einfachste Bild, dass man sich nun von einem anomalen reinen Stoff machen kann, und das in vielen Fällen mit grosser Annäherung zutreffen dürfte, ist folgendes: der anomale Stoff besteht aus einfachen und doppelten Molekülen, die ein ideales Gemisch bilden. Sollte diese Vorstellung versagen, so kann man weitergehen und entweder annehmen, dass die zu untersuchende Substanz aus einfachen, doppelten und dreifachen Molekülen aufgebaut ist und, wie zuvor, eine ideale Mischung darstellt, oder aber, dass sie, wie ursprünglich, lediglich aus einfachen und doppelten Molekülen besteht, aber ein nichtideales Gemisch dieser beiden Gattungen ist[1]). Werden auch diese Hypothesen von der Erfahrung nicht bestätigt, so kann man endlich die Vorstellung einführen, dass die Substanz aus drei Molekülgattungen besteht und ausserdem nichtideal ist. Mit diesen vier Grundauffassungen über die molekulare Zusammensetzung anomaler Stoffe dürfte man wohl in der Mehrzahl der Fälle auskommen.

Was endlich die molekulare Konstitution der Stoffgemische anbetrifft, so können wir derselben eine Reihe ähnlicher, einfacher Bilder zu Grunde legen.

Glücklicherweise scheint die Natur grösstenteils mit verhältnismässig einfachen Systemen auszukommen, wenigstens was die Zahl der Molekülarten betrifft, die dieselben aufbauen. Die relative Einfachheit der Konstitution bedingt natürlich auch eine sehr wesentliche Vereinfachung der theoretischen Untersuchung, was auf diesem speziellen Forschungsgebiet von der grössten Bedeutung ist.

Die Gesetze nun, die uns die „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung“ für die Vorgänge liefert, die mit dem Stoffzusatz zum untersuchten System verbunden sind, sind von uns in unserer Abhandlung „Termodynamik der Mischungen“ zum ersten Male frei von allen hypothetischen und vereinfachenden Annahmen und auf rein thermodynamischer Grundlage entwickelt worden. Was die mathematische Form und theoretische Begründung derselben angeht, so müssen wir auf die soeben angeführte Abhandlungsreihe verweisen[2]). Hier wollen wir uns auf die Aufzählung derjenigen

---

[1]) Siehe hierzu meine Ausführungen auf S. 46ff. des III. Teiles meiner „Thermodynamik der Mischungen“.

[2]) Einige dieser Gesetze in einer oder der anderen Anwendungsform auf ganz bestimmte Probleme, und zwar, teils als theoretisch angenähert gültige, teils als empirische Gesetze, sind einerseits von van der Waals und van Laar, andererseits von Dolezalek und Washburn aufgestellt worden.

Die Arbeiten von van der Waals und van Laar sind durchaus fundamental.

Eigenschaften beschränken, die für die Konstitutionsermittlung eines Systems Verwendung finden können. Es kommen in Betracht:

1. Das Volumen[1]. Man ermittelt auf Grund der „Termodynamik der wahren Zusammensetznng" und unter Zugrundelegung des jeweils benutzten hypothetischen Bildes die theoretischen Differenzen der Volumina des zu untersuchenden Systems und der wechselnden Stoffzusätze vor und nach der Vermischung.

2. Die Wärmetönung[2]. Man bestimmt auf Grund der neuen Thermodynamik die bei der Vermischung des untersuchten Systems mit verschiedenen Mengen des Zusatzstoffes erfolgenden Wärmetönungen.

Sie leiden aber an dem einen Übelstande, dass infolge der Zuziehung der van der Waals schen Zustandsgleichung für binäre Gemische zu den Grundlagen der Theorie diese von vornherein auf unsicheren Fundamenten gestellt wird. Sie vermochte daher nicht, sich das volle Vertrauen der Physiker und Chemiker zu erobern. Diesem Umstande ist es wohl vor allem zuzuschreiben, dass die grundlegenden Untersuchungen dieser Forscher die Entwicklung der Wissenschaft nicht in dem Masse beeinflussten, wie es ihrer Bedeutung entsprach. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass die van der Waals-van Laar sche Theorie heute, da wir eine sicher begründete und völlig strenge Theorie der Gemische besitzen, als abgetan zu betrachten ist. Nichts liegt mir ferner als eine derartige Auffassung. Wie ich demnächst ausführlicher auseinandersetzen werde, stellt nämlich jene Theorie nicht einen nur teilweise geglückten Versuch, also nicht einen verbesserungsbedürftigen Anlauf, sondern im Grunde vielmehr eine natürliche Fortsetzung meiner eigenen Theorie dar. Es ist darum nicht zu verwundern, dass van der Waals und van Laar oft zu Resultaten gelangen, die mir, solange ich meinen allgemeinen Standpunkt nicht verlasse, unzugänglich sind. Hinwiederum lassen sich allerdings auf Grund jener speziellen und nur angenäherten Theorie gewisse Ergebnisse nicht zeitigen, die auf Grund meines allgemeinen und sicheren Standpunktes erhältlich sind. Hierzu rechne ich beispielsweise die Betrachtungen des vorliegenden Aufsatzes. Kurz und um meine Stellung zu den beiden grossen holländischen Forschern zu präzisieren: Die van der Waals-van Laar sche Theorie stellt eine der möglichen naturgemässen Fortführungen meiner Theorie dar. Durch letztere werden sogar, wie ich glaube, viele Ergebnisse jener Theorie erst ins rechte Licht gerückt und in ihrem wahren Wert erkannt. Die Resultate der van der Waals-van Laar schen Theorie sind daher von fundamentaler und, heute mehr denn je, von aktueller Bedeutung.

Auch die interessanten Versuche Dolezaleks und Washburns, eine Theorie der konzentrierten Lösungen aufzustellen, wenn auch bezüglich ihres theoretischen Wertes mit den Untersuchungen van der Waals' und van Laars bei weitem nicht vergleichbar, dürfen nicht unerwähnt bleiben. Es sind ja gerade die experimentell äusserst fruchtbaren und anregenden Arbeiten des ersteren Forschers gewesen, die die Veranlassung zu meiner „Thermodynamik der Mischungen" gegeben haben. Die Betrachtungen dieser Forscher ruhen indessen nicht auf thermodynamischer Basis und weisen daher einen mehr oder minder empirischen Charakter auf.

[1] Siehe „Thermodynamik der Mischungen", II. Teil, S. 30ff.

[2] Loc. cit., III. Teil, S. 47.

3. Der Dampfdruck[1]). Man leitet für das angenommene Bild die partiellen Dampfdrucke des Zusatzstoffs oder der anderen Molekülgattungen theoretisch ab.

4. Die Löslichkeit[2]). Man stellt die Beziehungen auf, die für das Gleichgewicht System + Zusatzstoff in flüssiger Mischung und Zusatzstoff in festem Zustande gelten.

5. Der Gefrierpunkt. Bei dieser Methode handelt es sich, im Gegensatz zu der vorhergehenden, nicht darum, den Zusatzstoff in fester Form mit dem flüssigen Gemisch in Gleichgewicht zu erhalten, sondern um den Fall, dass letzteres mit einer in festem Zustand befindlichen Molekülgattung des zu untersuchenden Systems in Gleichgewicht ist. Besteht dieses aus einer einzigen Molekülart oder aus verschiedenen chemisch voneinander unabhängigen Molekülgattungen, d. h. handelt es sich um einen normalen Stoff oder um eine rein physikalische Mischung, so bietet die theoretische Bearbeitung keine Schwierigkeiten. Handelt es sich dagegen um einen anomalen Stoff oder eine physikalisch-chemische Mischung, so bedarf die theoretische Behandlung einer Voruntersuchung.

Vom Wasser wird beispielsweise angenommen, dass es aus einfachen und doppelten Molekülen aufgebaut ist. Es gibt sogar Forscher, die die Anwesenheit dreifacher Moleküle befürworten. Wenn nun reines Wasser gefriert, welche dieser drei Molekülgattungen geht in den festen Zustand über? Theoretisch ist es kaum annehmbar, dass alle drei gleichzeitig auskristallisieren. Denn es ist im allgemeinen äusserst unwahrscheinlich, dass aus einer drei beliebige, von einander unabhängige Molekülarten enthaltende, rein physikalische Mischung alle drei gleichzeitig in den festen Zustand übergehen. Dass chemisch abhängige Molekülgattungen sich in dieser Beziehung anders verhalten sollten, ist aber wohl kaum anzunehmen. Wir werden also schliessen müssen, dass beim Gefrieren einer anomalen Flüssigkeit oder einer physikalisch-chemischen Mischung im allgemeinen nur eine der die Flüssigkeit aufbauenden Molekülarten in den festen Zustand übergeht. Tatsächlich kam auch Tamann zu dem Ergebnis, dass es verschiedene Eissorten gibt, denen man verschiedene Konstitution zuzuschreiben hat. Das gewöhnliche Eis soll danach bimolekular sein.

Um also diese Methode zur Konstitutionsermittlung verwerten zu können, ist es erforderlich, vorerst zu bestimmen, welche Molekül-

---

[1]) Loc. cit., I. Teil, S. 612 ff., 620 ff., 625 ff.

[2]) Loc. cit., III. Teil, S. 48 ff.; IV. Teil, S. 300 ff.

gattung des zu untersuchenden Systems beim Gefrieren auskristallisiert.

6. Der Siedepunkt[1]. Man ermittelt den theoretischen Ausdruck, der die Siedetemperatur mit der Zusammensetzung des Gemisches verbindet.

7. Die spezifische Wärme[2]. Diese Eigenschaft der Gemische, ebenso wie die zwei folgenden, dürften wegen der Unvollkommenheit unserer gegenwärtigen experimentellen Methoden vorläufig kaum ernste Verwendung finden können.

8. Die Kompressibilität.

9. Der thermische Ausdehnungskoeffizient. Die theoretische Behandlung dieser beiden Eigenschaften der Mischungen auf Grund der „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung" wurde von mir allerdings noch nicht veröffentlicht. Jedenfalls sind sie aber, wie ich schon hier betonen möchte, der thermodynamischen Untersuchung zugänglich und daher im Prinzip zur Konstitutionsermittlung verwendbar.

10. Der osmotische Druck[3].

Andere Eigenschaften, wie die Dielektrizitätskonstante, die Viskosität, die Refraktion, die Oberflächenspannung usw. lassen heutzutage noch keine einwandfreie theoretische Behandlung vom Standpunkt der wahren Zusammensetzung zu, und und wir werden sie daher hier von unserer Betrachtung ausschliessen. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass sie auch künftig keine Rolle bei Konstitutionsbestimmungen spielen werden. Es ist sogar möglich, dass einige davon und vielleicht auch andere, die wir nicht angeführt haben, später infolge ihrer experimentellen Zugänglichkeit und leichten Messbarkeit sich zu wichtigen Methoden der Konstitutionsermittlung ausgestalten lassen. Die Entscheidung darüber müssen wir aber künftigen experimentellen oder theoretischen Untersuchungen überlassen.

Um die Fruchtbarkeit der in dieser Arbeit vorgebrachten Gedanken zu veranschaulichen und um darzulegen, wie tief wir in das Innere eines Systems einzudringen vermögen, wollen wir an einem einfachen System, das bereits von A. Schulze[4] auf seine Konstitution hin studiert worden ist, die Methoden und Ziele der neuen Thermodynamik erläutern. Das Gemisch, das dieser Forscher der experimentellen Untersuchung unterwarf, war das System Toluol-Benzol. Ausgehend

---

[1] Loc. cit., III. Teil, S. 52—53.
[2] Loc. cit., III. Teil, S. 56 ff.
[3] Loc. cit., II. Teil., S. 22 ff.
[4] Ann. d. Physik **59**, 73.

von dem empirischen Dolezalekschen Dampfdruckgesetz[1]), das als allgemeines Gesetz sicherlich falsch, aber, wie wir nachgewiesen haben, in allen den speziellen Fällen, wo die untersuchte Mischung eine ideale ist — das System Toluol-Benzol ist ein ideales System — streng richtig ist, gelang es Schulze festzustellen, dass das Toluol innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen ein anormaler, und zwar aus einfachen und doppelten Molekülen bestehender Stoff ist. Ferner gelang es ihm den Dissoziationsgrad desselben sowohl in reinem Zustande als auch in Benzolmischungen genau zu bestimmen.

Es wäre nun zweifellos von höchstem Interesse, mittels anderer Methoden der Konstitutionsermittlung die Schulzeschen Ergebnisse zu bestätigen. Derartige Kontrollmethoden liefert uns nun die neue Thermodynamik in fast erdrückender Anzahl.

Das Formelsystem, das Schulze zur Lösung seines speziellen Problems benutzte, war folgendes:

$$N_t = n_1 + 2n_2$$

$$\frac{n_1^2}{(n_b + n_1 + n_2)\, n_2} = K_t$$

$$p_b = P_b \frac{n_b}{n_b + n_1 + n_2}.$$

Die erste Formel besagt, dass die analytische Molzahl N_t des verwendeten Toluols gleich ist der Summe der Molzahl des monomolekularen Toluols und der doppelten Molzahl des bimolekularen Toluols in der jeweils untersuchten Benzolmischung. Von derartigen Formeln macht natürlich die „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung" fortwährenden Gebrauch.

Die zweite Formel gibt von dem Gleichgewicht Rechenschaft, das zwischen den einfachen und doppelten Molekülen des Toluols besteht. Auch derartige Massenwirkungsformeln kommen in der neuen Thermodynamik vielfach zur Anwendung.

Die dritte Formel endlich besagt, dass der partielle Dampfdruck des Benzols gleich ist dem Produkt aus dem Dampfdruck des reinen

[1]) Dieses ursprünglich empirische Gesetz hat Dolezalek und seine Schüler zu sehr wertvollen experimentellen Untersuchungen angeregt. Auf Grund desselben sind wohl die ersten genauen Konstitutionsermittlungen von Mischungen und anomalen Stoffen erfolgt. — Wir wollen auch hier auf die äusserst interessante Arbeit van Laars hinweisen, worin dieser Forscher den ersten und wohl noch einzigen Versuch unternimmt, auf thermodynamischem Wege die Konstitution des Wassers zu ermitteln, ein Problem, dessen erneute Inangriffnahme nicht eindringlich genug empfohlen werden kann.

Benzols und der molekularen Konzentration des letzteren in der Lösung. (Theoretische Form des Dampfdruckgesetzes für ideale Lösungen.)

Ersatzsysteme für das Schulzesche, d. h. Formelsysteme, mittels deren man auch die molekulare Konstitution von reinem Toluol und Toluol-Benzolmischungen bestimmen könnte, sind nun solche, in denen an Stelle der obigen dritten eine der folgenden, uns von der „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung" gelieferten Formeln tritt:

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2 + n_b v_b,$$

$$Q = (N_2 - n_2) r_t,$$

$$p_1 = P_1 \frac{n_1}{n_b + n_1 + n_2},$$

und

$$\frac{n_b}{n_b + n_1 + n_2} = e^{-\frac{w_b (T_b - T)}{R T_b T}}.$$

Hierin bedeuten n_1, n_2, n_b die Molzahlen des monomolekularen Toluols, des bimolekularen Toluols und des bekanntlich monomolekularen Benzols in der Mischung, V, v_1, v_2 und v_b das Gesamtvolumen der Mischung und die molekularen Volumina der drei Molekülgattungen in derselben, Q die Mischungswärme, die bei der Vermischung von N_t analytischen Molen Toluols mit n_b Molen Benzols beobachtet wird, r_t die Reaktionswärme, die mit dem Übergang von 1 Mol bimolekularen in 2 Mol monomolekularen Toluols verbunden ist, N_2 die Anzahl Mole bimolekularen Toluols, die in N_t analytischen Molen reinen Toluols enthalten sind, p_1 den partiellen Dampfdruck des monomolekularen Toluols im Dampfe des Gemisches, P_1 der Dampfdruck eines lediglich aus Doppelmolekülen bestehend gedachten Toluols, w_b die Schmelzwärme und T_b die Schmelztemperatur des reinen Benzols.

Die sich auf diese Weise ergebenden vier Methoden für die Konstitutionsermittlung des Systems Toluol-Benzol sind der Schulzeschen durchaus ebenbürtig und der experimentellen Behandlung ebenso leicht oder noch leichter zugänglich als jene.

Wären die empirischen Verfahren zur Ermittlung von spezifischen Wärmen, Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten genauer und zuverlässiger, als sie es gegenwärtig sind, so stünden uns drei weitere Methoden zur Verfügung.

Wir können aber eine Anzahl weiterer Kontrollmethoden noch auf die Weise gewinnen, dass wir die erste und dritte Schulzesche Formel mit je einer der später angeführten verknüpfen oder aber lediglich die erste mit je zwei der späteren verbinden.

Allerdings kommen in den von uns angegebenen Ersatzformeln die Grössen v_1, v_2, N_2, r_t und P_1 vor, die von vornherein nicht bekannt sind. Um sie zu ermitteln, eliminieren wir zunächst aus dem jeweils benutzten Formelsystem für eine Anzahl experimenteller Messungen die zwei Unbekannten n_1 und n_2 und erhalten dadurch eine Reihe von Bestimmungsgleichungen für die angegebenen Grössen, mittels welcher man leicht die Werte der letzteren berechnen kann.

Dieses Beispiel führt uns die Fruchtbarkeit der in dieser Arbeit niedergelegten Gesichtspunkte recht deutlich vor Augen.

Aber nicht allein hierauf beschränkt sich die Bedeutung der neuen Auffassung. Durch Verwertung der obigen Beziehungen sind wir nämlich auch imstande, Aufklärung über eine grosse Anzahl von Fragen zu erhalten, die sonst unbeantwortet bleiben würden, so über den Wert der Reaktionswärme r_t, der molekularen Volumina v_1 und v_2, des Dampfdruckes P_1 und, falls wir die in unserer „Thermodynamik der Mischungen" entwickelten Formeln für die spezifische Wärme und die leicht ableitbaren Beziehungen für die Kompressibilität und thermische Ausdehnung eines Gemisches verwenden, auch über den Wert der Molekularwärme, der Kompressibilität und des Ausdehnungskoeffizienten jeder einzelnen der die gegebene Mischung bildenden Molekülgattungen.

Wir erfahren also auf Grund unserer allgemeinen Methoden nicht nur die genaue Zusammensetzung eines Gemisches und seinen inneren Mechanismus, sondern erhalten auch, was in vieler Beziehung von fundamentaler Bedeutung ist[1], eingehende Kenntnis über die individuellen Eigenschaften aller das Gemisch aufbauenden Molekülgattungen.

Das soeben als Beispiel herangezogene System stellt, wie gesagt, ein ideales, physikalisch-chemisches System dar. Nicht so einfach ist die Behandlung der nichtidealen Systeme, da die dann in Anwendung kommenden Formeln eine Grösse enthalten — nämlich den physikalischen Anteil der Mischungswärme —, die meistenteils eine verwickelte Funktion der molekularen Konzentrationen aller Molekülgattungen ist. Wie wir aber im ersten Teil unserer oft zitierten Abhandlung nachgewiesen haben, lässt sich die Mischungswärme in der Form einer Reihe darstellen, die die Konzentrationen nach steigenden Potenzen enthält. Wenn wir nun davon nur die linearen Glieder berücksichtigen und die Grenzen, innerhalb deren wir die experi-

---

[1]) Loc. cit., V. Teil.

mentellen Messungen ausführen, nicht allzusehr weiten, so können wir wohl mit recht befriedigender Genauigkeit die Zusammensetzung des Systems und die Eigenschaften seiner Molekülgattungen bestimmen. Vorteilhafter wäre es hier vielleicht mit einem möglichst einfachen, experimentell bestätigten oder theoretisch begründeten, geschlossenen Ausdruck für die Mischungswärme zu arbeiten, den man beispielsweise aus einer erweiterten van der Waalsschen Gleichung für Gemische oder auf Grund anderer Voraussetzungen ermitteln könnte. Es sei übrigens betont, dass, wie wir bereits im ersten Teil der zitierten Arbeit bemerkten, man im allgemeinen den rein chemischen Anteil der Mischungswärme als gross gegen deren rein physikalischen Anteil ansehen kann. Mit anderen Worten: In erster Annäherung darf man die Mehrzahl der nichtidealen physikalisch-chemischen Mischungen als ideale physikalisch-chemische Mischungen behandeln. Bei der Konstitutionsermittlung eines beliebigen Systems empfiehlt es sich daher immer, zunächst solche Bilder zu verwenden, die die Idealität des Systems voraussetzen, und erst, nachdem sie sich als unbrauchbar erwiesen haben, zu nichtidealen Systemen überzugehen.

Lissabon, März 1921.

Untersuchungen über das Grundgesetz der Photochemie.

Von

P. Lasareff.

(Eingegangen am 12. 4. 21.)

In meinen vorhergehenden Arbeiten, die ich im monochromatischen Licht vorgenommen hatte[1]), wurde gezeigt, dass die Geschwindigkeit der unter Lichtwirkung verlaufenden nicht umkehrbaren Reaktion der absorbierten Energiemenge proportional ist, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dC}{dt}$ gleich

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha J(1 - e^{-KC}) \qquad \text{(I)}$$

sein muss.

α ist eine Konstante der photochemischen Reaktion, J Lichtintensität, C die Farbstoffkonzentration, und K ist eine Grösse, welche der Absorptionskonstante proportional ist ($K = k'd$, k' Absorptionskonstante, d Schichtdicke der Farbstofflösung).

Die Grösse α kann die Konzentration der lichtunempfindlichen Substanz C_1 (Sauerstoff) enthalten, und für die in Form von Kollodiumhäutchen benutzten Farbstofflösungen hängt C_1 linear von α ab, wie es aus meinen Untersuchungen, die ich mit Sauerstoff bei kleinem Drucke vorgenommen habe, zu sehen ist[2]).

Auf diese Weise ist α bei kleinem Drucke gleich $\alpha = \alpha_0 (C_1 + C_0)$, wobei α_0 und C_0 Konstanten sind.

---

[1]) P. Lasareff, Ann. d. Physik **24**, 661 (1907).

[2]) P. Lasareff, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 657 (1912).

Wenn der zu benutzende Farbstoff die Form einer festen, auf Glas ohne Bindemittel niedergeschlagenen Schicht hat, so ist $C_0 = 0$, wie es meine[1]), und auch frühere Versuche von Worel[2]) zeigen.

Es wäre interessant, den Einfluss einer Sauerstoffkonzentration auf die Geschwindigkeit des photochemischen Prozesses in Farbstoffen bei grösseren Drucken zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde der Bleichungsprozess in einem Stahlgefäss vorgenommen[3]), in welchem dicke planparallele Glasplatten befestigt waren, so dass man die sensibile Schicht von aussen belichten und den Reaktionsverlauf optisch beobachten konnte. Der Druck in dem Gefäss konnte bis 150 Atm. gebracht werden, und der Bleichungsprozess wurde, wie auch bei früheren Versuchen, in monochromatischem Lichte mit dem Spektralphotometer von Lummer und Brodhun untersucht.

Wie die Beobachtungen zeigen, ist die Bleichungsgeschwindigkeit v nicht mehr linear mit α verbunden, kann aber innerhalb des Beobachtungsfehlers durch die Gleichung

$$v = \beta (1 - e^{-K_1 C_1})$$

(K_1 eine Konstante) ausgedrückt werden.

Die Resultate unserer Untersuchungen sind in Tabelle 1 dargestellt, wobei p den Druck in Atmosphären bezeichnet, welcher C_1 proportional ist.

Tabelle 1.

p	12	22	46	76	116	120	
$\frac{\Delta C}{C \cdot t} \cdot 10^3$	0·28	0·34	0·84	0·76	1·10	0·94	$\lambda = 590\ \mu\mu$
$1 - e^{-K_1 C_1}$	0·32	0·48	0·75	0·88	0·97	0·97	

Das Grundgesetz des Ausbleichens von Farbstoffen muss daher eine Form

$$- \frac{dC}{dt} = \alpha_0 (1 - e^{-KC}) (1 - e^{-K_1 C_1}) \tag{II}$$

haben.

Eine Erklärung für den besonderen Mechanismus der photochemischen Reaktion in Farbstoffen, der in der Gleichung (II) dargestellt ist, können wir entweder darin finden, dass der Sauerstoff durch die Farbstoffschicht absorbiert wird, und zwar in der durch das Ex-

[1]) P. Lasareff, Das Ausbleichen von Farbstoffen und Pigmenten im sichtbaren Spektrum, S. 69. Moskau (russisch) (1911).

[2]) Eders Jahrb. f. Photographie **18**, 42 (1904); **19**, 7 (1905).

[3]) P. Lasareff, Bull. de l'Acad. Imper. des Sciences 583 (1916) (russisch).

ponentialgesetz bestimmten Menge, wobei die Reaktion monomolekular ist, oder auch darin, dass bei Vergrösserung des Druckes nicht mehr die Zahl der auf die Farbstoffmolekeln reagierenden Sauerstoffmolekeln vergrössert wird. Wir bekommen ein solches Moment, wenn alle unter der Wirkung des Lichts reaktionsfähigen Molekeln in der Zeiteinheit mit O_2 reagieren.

Was den Mechanismus der Reaktion anbelangt, so können wir voraussetzen[1]), dass während der Reaktion die Elektronen im Atome von den nächsten Bohrschen Orbiten auf die entfernteren hinüberspringen, indem sie dabei die Strahlung absorbieren. In Gasen, welche sich unter der Wirkung der strahlenden Energie befinden, muss sich dabei das Ionisationspotential verringern. Da das Hinüberspringen der Elektronen auch bei den Atomen von grösseren Dimensionen geschehen kann, so ist augenscheinlich auch eine Ionisation einzelner Molekeln möglich. Eine vollständige Ionisation aller photochemisch reagierenden Molekeln ist ausgeschlossen, wie es Stern und Volmer[2]) in ihren Arbeiten nachgewiesen haben. In unserem Laboratorium ist die relative Menge der Atome, bei welchen die Elektronen beim Leuchten von Gas von den Orbiten verschiedener Ordnung abspringen, bestimmt worden[3]), und es wurde auch nachgewiesen, dass für Wasserstoff die Zahl der Atome, welche die Kreise n-ter Ordnung haben, mit Vergrösserung von n sich verringern muss. Wir können also annehmen, dass es im Körper nur wenig Atome gibt, deren Elektronen auf entfernte Kreise verteilt sind und sich folglich unter der Wirkung der Strahlung nur wenig ionisierter Molekeln bilden können.

Von diesem Gesichtspunkt aus war es interessant, die Beziehung der Menge der ionisierten Farbstoffmolekeln und derjenigen der sich unter Lichteinwirkung zersetzenden Molekeln zu untersuchen. In unserem Laboratorium wurde von Stschodro[4]) gezeigt, dass diese Mengen proportional sind. Die Versuche wurden mit gefärbten Kollodiumhäutchen und mit Farbstofflösungen in Benzol gemacht. Daraus muss man schliessen, dass die Absorption des Lichts der Atome, die Kreise verschiedener Ordnungen haben, eine solche sein muss, dass die ge-

---

[1]) P. Lasareff, Vortrag, gehalten in der Sitzung der Assoziation der russischen Physiker (September 1920).

[2]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 275—287 (1920).

[3]) P. Lasareff, Vortrag, gehalten im Kolloquium des Physik. Instituts (November 1920). Berichte des phys. Inst. **1**, 192 (1921), (russisch).

[4]) Vortrag, gehalten im Kolloquium des Physik. Instituts (Berichte des Physik. Instituts des Wissenschaftl. Instituts **1**, 57 [1920], [russisch]).

samte Absorption der Absorption der grössten (ionisierten) Atome proportional ist. Von diesen Ansichten ausgehend, kann uns die Tatsache der Vergrösserung des Gasvolumens bei Beleuchtung bei photochemischer Reaktion verständlich erscheinen, eine Tatsache, auf die Bunsen und Roscoe hingewiesen haben. Dieses Faktum können wir uns vorstellen, wenn wir annehmen, dass das Licht, indem es das Volumen des Atoms beim Hinüberspringen eines Elektrons auf eine entfernte Bahn vergrössert, eben dadurch auch das Gasvolumen vergrössert.

Moskau, Physik. Institut des Wissenschaftl. Instituts
und Photochem. Laboratorium des Instituts für
angewandte Chemie.

Die Wärmeausdehnung geschmolzener Salze.

Von

W. Herz.

(Eingegangen am 14. 4. 21.)

In mehreren Arbeiten habe ich[1]) die Gültigkeit der Mendelejeffschen Gleichung für die Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten untersucht und ihre grosse Brauchbarkeit dartun können. Dabei benuzte ich immer als Beispiele Stoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur als Flüssigkeiten vorliegen, so dass der betrachtete Temperaturumfang etwa zwischen 0 und 100° lag. Eine wesentliche Ergänzung scheint es mir nun zu sein, die Mendelejeffsche Gleichung auch in anderen Temperaturgebieten und bei Stoffen zu prüfen, die einem ganz anderen Typus angehören, und dazu boten sich mir die Dichtebestimmungen dar, welche Jaeger[2]) an geschmolzenen Salzen ausgeführt hat. Die Zahl der bei jedem geschmolzenen Salze von Jaeger bestimmten spez. Gewichte ist allerdings nicht sehr gross; sie beträgt oft nur drei, und da man für die Berechnung der Konstanten in der Mendelejeffschen Gleichung zwei spez. Gewichte braucht, so bleibt bei vielen Salzen nur ein Fall zur Prüfung der Gleichung übrig; doch ist dieser Mangel wohl dadurch ausgeglichen, dass eine grosse Zahl von Salzen vorliegt.

Die Konstante der Mendelejeffschen Gleichung

$$K = \frac{D - D_1}{D t_1 - D_1 t}$$

berechnete ich in der Weise, dass ich die Temperatur t der grössten Dichte D gleich Null ansetzte und von da aus die Temperaturgrade bis zur kleinsten bestimmten Dichte (D_1 bei t_1) zählte. Aus dem so gefundenen K liessen sich die zwischen t und t_1 liegenden Dichten

---

[1]) W. Herz, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 632 (1913); **87**, 63 (1914); W. Herz und Jul. Meyer, ebenda **97**, 381 (1921).

[2]) Zeitschr. anorg. Chemie **101**, 1 (1917).

(D_x bei t_x) nach der Gleichung

$$D_x = D[1 - K(t_x - t)]$$

auswerten.

Natriummolybdat.

D 2·730 t 804 D_1 2·567 t_1 1063 K 0·0002305.

D_x bei 931° ber. 2·650 gef. 2·648 Differenz 0·002.

Lithiumnitrat.

D 1·762 t 288 D_1 1·621 t_1 546 K 0·0003102.

D_x bei 341° ber. 1·733 gef. 1·732 Differenz 0·001.
D_x bei 454° ber. 1·671 gef. 1·670 Differenz 0·001.

Natriumnitrat.

D 1·880 t 350 D_1 1·746 t_1 550 K 0·0003564.

D_x bei 400° ber. 1·846 gef. 1·847 Differenz 0·001.
D_x bei 450° ber. 1·813 gef. 1·813 Differenz 0·000.
D_x bei 500° ber. 1·779 gef. 1·780 Differenz 0·001.

Rubidiumbromid.

D 2·691 t 697 D_1 2·600 t_1 780 K 0·0004073.

D_x bei 715° ber. 2·671 gef. 2·672 Differenz 0·001.
D_x bei 744° ber. 2·640 gef. 2·640 Differenz 0·000.

Caesiumnitrat.

D 2·774 t 445 D_1 2·629 t_1 575 K 0·0004021.

D_x bei 481° ber. 2·734 gef. 2·733 Differenz 0·001.
D_x bei 529° ber. 2·680 gef. 2·680 Differenz 0·000.

Kaliumwolframat.

D 3·120 t 991 D_1 2·837 t_1 1361 K 0·0002451.

D_x bei 1201 ber. 2·959 gef. 2·954 Differenz 0·005.

Caesiumjodid.

D 3·176 t 639 D_1 3·101 t_1 700·7 K 0·0003827.

D_x bei 670° ber. 3·138 gef. 3·138 Differenz 0·000.

Kaliummolybdat.

D 2·342 t 964 D_1 2·110 t_1 1324 K 0·0002752.

D_x bei 1124° ber. 2·239 gef. 2·243 Differenz 0·004.

Natriumwolframat.

D 3·685 t 917 D_1 3·356 t_1 1330 K 0·0002162.

D_x bei 1128° ber. 3·517 gef. 3·502 Differenz 0·015.

Rubidiumfluorid.

D 2·878 t 820 D_1 2·690 t_1 1006 K 0·0003512.

D_x bei 914° ber. 2·783 gef. 2·785 Differenz 0·002.

Caesiumsulfat.

D 3·034 t 1040 D_1 2·890 t_1 1220 K 0·0002637.

D_x bei 1128° ber. 2·964 gef. 2·968 Differenz 0·004.

Thallonitrat.

D 4·892 t 214 D_1 4·744 t_1 290 K 0·0003981.

D_x bei 254° ber. 4·815 gef. 4·824 Differenz 0·009.

Die berechneten und gefundenen Dichten stimmen sehr gut zusammen; nur bei Thallonitrat und Natriumwolframat sind die Unterschiede etwas grösser.

Jaeger hat die von ihm bestimmten Dichten bereits benutzt, um auch für andere Temperaturen die spez. Gewichte zu berechnen. In sehr vielen Fällen gelingt ihm dies durch eine einkonstantige Formel von der Gestalt

$$D_x = D - \text{konst.}\,(t_x - t),$$

wobei D die zu t^0 gehörige (berechnete, nicht bestimmte) Dichte und D_x die Dichte bei t_x^0 ist. Die Mendelejeffsche Gleichung leistet wegen der vollständigen Analogie natürlich bei diesen Interpolationen dasselbe, wie das nachfolgende Beispiel zeigt. Beim Caesiumjodid findet Jaeger die Dichten nach der Formel:

$$D_x = 3·175 - 0·001222\,(t_x - 640),$$

während ich die Mendelejeffsche Gleichung

$$D_x = 3·176\,(1 - 0·0003827\,[t_x - 639])$$

anwende. Das Ergebnis ist

t	D_x berechnet von Jaeger	D_x berechnet von Herz
653·6	3·158	3·158
713	3·086	3·086
768·2	3·018	3·019
821·4	2·953	2·954
879	2·883	2·884
926	2·826	2·827
980	2·760	2·761
1030	2·699	2·701

In einigen wenigen Fällen drückt aber Jaeger die Temperaturabhängigkeit der Dichte nicht durch eine einkonstantige Formel aus, sondern durch eine Gleichung mit zwei Konstanten. So berechnet er die Dichten des Rubidiumfluorids nach

$$D_x = 2{\cdot}873 - 0{\cdot}000967\,(t_x - 825) - 0{\cdot}000\,000\,247\,(t_x - 825)^2.$$

Die Mendelejeffsche Gleichung für diesen Fall lautet:

$$D_x = 2{\cdot}878\,[1 - 0{\cdot}0003512\,(t_x - 820)].$$

Die Berechnungen von Jaeger und mir ergeben:

t	D_x berechnet von Jaeger	D_x berechnet von Herz
802·6	2·894	2·895
847·2	2·851	2·851
886·8	2·812	2·810
936	2·763	2·761
985·6	2·711	2·710
1036·7	2·657	2·659
1085·4	2·605	2·610

Auch hier leistet also die einkonstantige Mendelejeffsche Gleichung dasselbe wie die zweikonstantige Formel, nach der Jaeger seine Berechnung durchgeführt hat. Allerdings ist das Ergebnis scheinbar nicht in allen — wie erwähnt verhältnismässig wenigen — Fällen, wo Jaeger zweikonstantige Formeln anwandte, gleich günstig. Beim Caesiumsulfat verwendet Jaeger die Gleichung:

$$D_x = 3{\cdot}034 - 0{\cdot}000711\,(t_x - 1040) - 0{\cdot}000\,000\,494\,(t_x - 1040)^2,$$

während die Mendelejeffsche Formel für diesen Fall lautet:

$$D = 3{\cdot}034\,[1 - 0{\cdot}0002637\,(t_x - 1040)].$$

t	D_x berechnet von Jaeger	D_x berechnet von Herz
1036	3·037	3·037
1105	2·988	2·982
1221	2·889	2·889
1274·5	2·841	2·847
1331·4	2·787	2·801
1372	2·743	2·768
1423	2·690	2·728
1470	2·636	2·697
1530	2·566	2·642

Die Übereinstimmung lässt bei den höheren Temperaturen sehr zu wünschen übrig. Hierbei bleibt aber zu berücksichtigen, dass Jaeger nur die Dichten zwischen 1040 und 1220° experimentell bestimmt hat. Die darüber hinausgehenden Werte sind extrapoliert und können für die Prüfung der Mendelejeffschen Gleichung wohl nicht herangezogen werden. Vergleichen wir aber nur das experimentell festgelegte Gebiet, dann sieht man wieder, dass die Mendelejeffsche Gleichung der zweikonstantigen Formel kaum nachsteht. Es ist anzunehmen, dass dies auch in anderen Fällen zutreffen wird.

Zusammenfassung.

Die Mendelejeffsche Gleichung zur Darstellung der Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten, welche bisher wohl nur für „gewöhnliche Flüssigkeiten" geprüft worden ist, gilt mit grosser Annäherung auch für geschmolzene Salze.

Breslau, Universität, April 1921.
Physikalisch-chemische Abteilung.

Umsetzungen in heterogenen Systemen:

Die Systeme: K_2CO_3 | $BaSO_4$ — K_2SO_4 | $BaCO_3$; K_2CO_3 | CaC_2O_4 — $K_2C_2O_4$ | $CaCO_3$ und K_2CrO_4 | $AgJO_3$ — KJO_3 | $AgCrO_2$[1].

Von

E. Ramann und H. Sallinger.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 21.)

Inhalt:

I. Einleitung.
II. Experimenteller Teil.
1. Das System: K_2CO_3 | $BaSO_4$ — K_2SO_4 | $BaCO_3$.
a) Die quantitativen Verhältnisse sofort nach der Fällung.
b) Das künstlich fixierte Fällungsgleichgewicht.
c) Das Lösungsgleichgewicht und seine Abhängigkeit von der Kaliumsalzkonzentration.
2. Das System: K_2CO_3 | CaC_2O_4 — $K_2C_2O_4$ | $CaCO_3$.
a) Die Abhängigkeit des Lösungsgleichgewichtes von der Kaliumsalzkonzentration.
b) Die Abhängigkeit des Lösungsgleichgewichtes von der Temperatur.
3. Das System: K_2CrO_4 | $AgJO_3$ — KJO_3 | Ag_2CrO_4.
a) Das Fällungsgleichgewicht.
b) Das Lösungsgleichgewicht.
4. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.
III. Besprechung der experimentellen Ergebnisse und theoretischer Teil.
1. Das Fällungsgleichgewicht.
2. Die Abhängigkeit der Lösungsgleichgewichte von den Löslichkeiten der beiden Bodensalze.

---

[1] Im Folgenden werden diese Systeme öfters abgekürzt bezeichnet als „Bariumsalzsystem", „Calciumsalzsystem" und „Silbersalzsystem".

3. Die Nernstsche Theorie über die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der reziproken Bodensalzsysteme von den Löslichkeiten der beiden Bodensalze.
4. Aufstellung einer alle] regulären Löslichkeitsbeeinflussungen berücksichtigenden Formel zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von reziproken Bodensalzsystemen, bei denen nur gleichwertige Ionen sich umsetzen.
5. Prüfung der aufgestellten Formel an mehreren Bodensalzsystemen.
a) Am System: $K_2CO_3 \mid CaC_2O_4 - K_2C_2O_4 \mid CaCO_3$.
b) An dem von C. Knüpffer untersuchten System: $KCNS \mid TlCl - KCl \mid TlCNS$.
c) An dem von A. A. Noyes und D. A. Kohr untersuchten System: $KOH \mid$
$\mid AgCl - KCl \mid AgOH$.
d) Am System: $K_2CO_3 \mid BaSO_4 - K_2SO_4 \mid BaCO_3$.
6. Theoretische Behandlung des Systems: $K_2CrO_4 \mid AgJO_3 - KJO_3 \mid Ag_2CrO_4$.
IV. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Erfahrungen bei bodenkundlichen Arbeiten über Ausscheidung schwer löslicher Salze aus Bodenlösungen veranlassten uns, die Beziehungen zwischen Salzlösungen und schwer löslichen Bodenkörpern erneut zu prüfen.

Wir wählten hierzu die oft behandelten Systeme von Kaliumkarbonat und -sulfat zu den entsprechenden Bariumsalzen und von Kaliumkarbonat und -oxalat zu den entsprechenden Calciumsalzen. Nebenbei wurde noch das bis jetzt unseres Wissens nicht untersuchte System von Kaliumjodat und -chromat zu den entsprechenden Silbersalzen bearbeitet. Über die beiden erstgenannten Systeme liegt ein reiches Versuchsmaterial vor in den eingehenden Untersuchungen, denen sie bereits unterworfen worden sind und von denen die Guldberg-Waages und Meyerhoffers[1]) nach Inhalt und Umfang gleichmässig hervorragen. Aus den zahlreichen Versuchen der genannten Forscher gewinnt man Einblicke über den Einfluss der Temperatur und des Salzgehaltes der Lösungen auf die Umsetzungen im Bariumsalzsystem. Guldberg-Waage sowohl wie Meyerhoffer liessen Kaliumkarbonat- oder -sulfatlösungen oder gemischte Lösungen dieser beiden Salze auf Bariumsulfat oder -karbonat unter verschiedenen äusseren Bedingungen einwirken. Während Guldberg und Waage den Fortschritt der Reaktion durch Analyse der Bodenkörper verfolgten, tat dies Meyerhoffer durch Analyse der über dem Bodenkörper stehenden Lösung.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 513—603 (1905).

Guldberg und Waage suchten ihr auf deduktivem Wege gefundenes Massenwirkungsgesetz am Bariumsalzsystem zu demonstrieren. Indessen hat bereits Meyerhoffer auf die bei diesem System zu beobachtende grosse Veränderlichkeit der Gleichgewichtskonstante hingewiesen und damit gezeigt, dass das Guldberg-Waagesche Demonstrationsobjekt für den beabsichtigten Zweck ziemlich ungeeignet war.

Meyerhoffer stellt ferner durch eingehende Versuche so gut wie sicher, dass beim Bariumsalzsystem feste Doppelsalze nicht gebildet werden, muss aber einräumen, dass möglicherweise in der Lösung ein Doppelsalz $BaSO_4 \cdot mK_2SO_4$[1]) existiere. Andere Schwierigkeiten beruhen auf Adsorptionswirkungen, Überkrustungen der Bodenkörper und auf den variablen Eigenschaften der ausgeschiedenen Salze, welch letzterer Faktor beim Bariumsalzsystem den grössten Einfluss gewinnen kann, da nach Meyerhoffer das Bariumkarbonat in zwei Zuständen, die er als „labil“ und „stabil“ unterscheidet, auftritt. Unter welchen Umständen die eine oder andere Form gebildet wird, ist noch nicht bekannt. Beide scheinen sich durch abweichende Löslichkeit und Angreifbarkeit zu unterscheiden. Bei unseren Versuchen hatten wir es nur mit dem „labilen“ Zustand zu tun und im Verlaufe unserer Arbeiten ergab sich kein Anhalt dafür, dass beide Zustände des Bariumkarbonats nebeneinander auftreten. Die Umsetzungen verliefen immer im gleichen Sinne.

II. Experimenteller Teil.

Zur Untersuchung der Umsetzungen zwischen Salzlösungen und Bodenkörpern (bei Systemen vom Typus der behandelten) sind zwei Wege gangbar:

1. Einwirkung der Lösung eines Salzes auf einen bereits vorhandenen schwer löslichen, einheitlichen Bodenkörper. Die Zusammensetzung der Salzlösung ändert sich mit fortschreitender Umsetzung durch Anreicherung an dem zweiten sich bildenden Salze, sodass sowohl der Bodenkörper als auch die Salzlösung ihre Zusammensetzung fortlaufend ändern, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Diesen Weg sind fast alle Forscher gegangen, welche bisher den Verlauf ähnlicher Reaktionen verfolgten;

2. Einwirkung einer gemischten Salzlösung auf einen erst im System selbst durch Fällung erzeugten Bodenkörper. Bei dieser Art der Versuchsanordnung ist wieder zu unterscheiden, ob die Salzlösung

[1]) Loc. cit., S. 547, Anm.

auf den Bodenkörper in annähernd äquivalenter Menge oder in grossem Überschuss einwirkt. Im letzteren Falle wird die Zusammensetzung der Salzlösung durch die im Verlaufe der Versuche auftretenden Umsetzungen nicht merklich verändert und kann daher praktisch als konstant betrachtet werden. Dieser letztere Fall entspricht den Verhältnissen, unter denen unsere Versuche bei den zwei zuerst behandelten Systemen angestellt wurden, bei welchen der Überschuss der gelösten Salze mehr als das Zwanzigfache betrug.

Das Mischungsverhältnis der beiden Salze wurde, wie aus folgenden Tabellen ersichtlich, systematisch variiert. Die Versuchsergebnisse wurden, wo angängig, im geschlossenen Koordinatensystem dargestellt.

1. Das System: $K_2CO_3 \mid BaSO_4 - K_2SO_4 \mid BaCO_3$.

a) Die Zusammensetzung des $BaCO_3 \mid BaSO_4$-Niederschlages sofort nach der Fällung:[1])

Tabelle 1.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2SO_4$-Lösung ($\Sigma K = 0{\cdot}8$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages		Fällungstemperatur
	Prozent Ba als $BaCO_3$	Prozent Ba als $BaSO_4$	
0·25 K_2CO_3 0·75 K_2SO_4	0·0	100·0	20°
0·50 K_2CO_3 0·50 K_2SO_4	2·9 (2·2)	97·1 (97·8)	20° (96°)
0·65 K_2CO_3 0·35 K_2SO_4	4·6	95·4	20°
0·70 K_2CO_3 0·30 K_2SO_4	5·4	94·6	20°
0·75 K_2CO_3 0·25 K_2SO_4	73·8	26·2	20°
0·80 K_2CO_3 0·20 K_2SO_4	98·6	1·4	20°
0·90 K_2CO_3 0·10 K_2SO_4	99·1 (99·2)	0·9 (0·8)	20° (96°)

[1]) Zu den Filtrationen wurden stets de Haen sche Membranfilter verwendet.

Es kamen immer 200 ccm einer gemischten Lösung von K_2CO_3 und K_2SO_4 zur Anwendung. Die beiden Salze ergänzten sich stets zu einfach normal. Die bei allen Versuchen zugesetzte Bariumchloridlösung (50 ccm) war 0·17 normal[1]). Nach der Fällung war die Lösung des Systems in bezug auf die Summe der Kaliumsalze (ΣK) 0·8 normal.

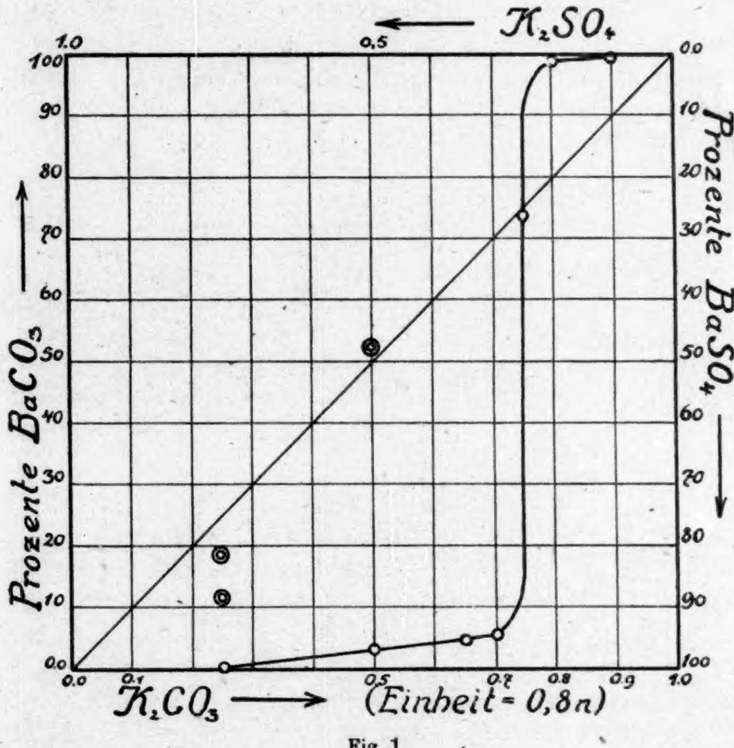


Fig. 1.

Rein logisch betrachtet wäre zu erwarten gewesen, dass das Anionenverhältnis im Bodenkörper demjenigen in der Salzlösung entspricht. Dies ist mit einer einzigen Ausnahme (nämlich beim Mischungsverhältnis 0·75 K_2CO_3 : 0·25 K_2SO_4), wie aus Tabelle 1 ersichtlich, nicht der Fall, vielmehr weicht das Verhältnis $BaCO_3 : BaSO_4$ beträchtlich vom Anionverhältnis in der Lösung ab. Es lag nahe, anzunehmen, dass die zuerst eintretende Verteilung des zugesetzten

[1]) 50 ccm 0·17 norm. Bariumchloridlösung sind äquivalent 1·000 g $BaSO_4$.

Bariums auf die beiden Anionen durch später zwischen Lösung und Bodenkörper verlaufende Umsetzungen verändert wird.

b) Das künstlich fixierte Fällungsgleichgewicht.

Um den primären Verteilungszustand, für den wir die Bezeichnung Fällungsgleichgewicht vorschlagen, festzuhalten, war es daher notwendig, unmittelbar nach erfolgter Fällung dafür zu sorgen, dass nicht durch sekundäre Vorgänge der ursprüngliche Zustand verändert wird. Wir haben dies Ziel zu erreichen versucht durch raschen Zusatz einer grossen, dem Volumen nach der zehnfachen Menge Alkohol. Das experimentelle Ergebnis ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2 (s. Fig. 1, Punkte mit zwei Kreisen).

Nr. des Versuches	Zusammensetzung des Fällungssystems	Zusammensetzung des Niederschlages	
		Prozent *Ba* als $BaCO_3$	Prozent *Ba* als $BaSO_4$
1	20 ccm n. K_2CO_3 20 ccm n. K_2SO_4 [0·5 K_2CO_3 + 0·5 K_2SO_4] 5 ccm $BaCl_2$-Lösung [1·05 g $BaCl_2$]; hierauf Zugabe von 500 ccm Wasser	5·3	94·7
2	20 ccm n. K_2CO_3 20 ccm n. K_2SO_4 [0·5 K_2CO_3 + 0·5 K_2SO_4] 5 ccm $BaCl_2$-Lösung; hierauf rasche Zugabe von 500 ccm 96%igen Alkohol.	52·0	48·0
3	10 ccm n. K_2CO_3 30 ccm n. K_2SO_4 [0·25 K_2CO_3 + 0·75 K_2SO_4] 5 ccm $BaCl_2$-Lösung; hierauf rasche Zugabe von 500 ccm Alkohol.	11·3	88·7
4	10 ccm n. K_2CO_3 30 ccm n. K_2SO_4 [0·25 K_2CO_3 + 0·75 K_2SO_4] 5 ccm $BaCl_2$-Lösung; hierauf sehr rasche Zugabe von 500 ccm Alkohol.	18·4	81·6

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass durch raschen Alkoholzusatz die primäre Verteilung des Bariums im Sinne des Mischungsverhältnisses der Kaliumsalze tatsächlich fixiert werden kann, was bei Versuch Nr. 2, bei welchem das Mischungsverhältnis der Salze 1:1 betrug, mit sehr befriedigender Annäherung gelang (zum Unterschied von Versuch Nr. 1 als Gegenversuch). Dass dies bei den Versuchen 3 und 4 weniger gut erreicht wurde, dürfte auf die Abweichung im Anionenmischungsverhältnis und das dadurch geschaffene grössere Reaktionsgefälle zurückzuführen sein, welche Annahme durch den Umstand gestützt wird, dass bei den Versuchen 3 und 4 Unterschieden in der Raschheit des Alkoholzusatzes ersichtlich erhöhte Bedeutung zukommt.

Der Einwand, dass durch den Alkoholzusatz die Reaktionsverhältnisse im System total verändert werden, ist naheliegend. Da es aber, wie später gezeigt wird, beim Silbersalzsystem gelungen ist, ohne künstlichen Eingriff das Fällungsgleichgewicht festzuhalten, so verlieren die beim Bariumsalzsystem durch Alkoholzusatz fixierten Fällungsgleichgewichte das Problematische, das ihnen sonst anhaften würde.

Der graphische Ausdruck der Fällungsgleichgewichte (s. Fig. 1) ist die Diagonale des geschlossenen Koordinatensystems[1]).

c) Das Lösungsgleichgewicht und seine Abhängigkeit von der Kaliumsalzkonzentration.

Der experimentell nachgewiesene Übergang des Fällungsgleichgewichts in den durch die Kurve in Fig. 1 dargestellten Zustand entwickelt sich graphisch durch Teilung der Diagonale (beim Mischungsverhältnis 0·75 K_2CO_3 : 0·25 K_2SO_4) und Verschiebung des Teilungspunktes auf der zugehörigen Ordinate (Teilungslinie) bis zur Einstellung des neuen Gleichgewichtes. Es fällt auf, dass die beiderseits der Teilungslinie verlaufenden Kurvenstücke sich asymptotisch der Abszisse nähern[2]), während sie bei vollständiger Erreichung des Gleichgewichts-

---

[1]) Ein schönes Beispiel für ein System, bei dem das Fällungsgleichgewicht länger erhalten bleibt, bietet das später behandelte System

$$K_2CrO_4 \mid AgJO_3 - KJO_3 \mid Ag_2CrO_4 .$$

Hier gelingt es bei fast sämtlichen Mischungsverhältnissen der beiden Kaliumsalze und bei nur mässig raschem Arbeiten ohne besonderen Kunstgriff das ursprüngliche Verteilungsverhältnis $AgJO_3 \mid {}^1/_2\, Ag_2CrO_4$ gemäss dem Anionenverhältnis in der Lösung mit guter Annäherung festzuhalten.

[2]) In der Nähe der Teilungslinie ist beiderseits derselben der Umsatz des bei der Fällung primär entstandenen, aber zur Umwandlung bestimmten Bodensalzes am grössten.

zustandes mit den zugehörigen Abszissen zusammenfallen müssen. Dass dies tatsächlich der Fall ist, geht aus den folgenden Versuchsreihen 3 und 4 hervor, bei denen durch Verlängerung der Reaktionszeit bzw. Erhöhung der Temperatur das vollständige Gleichgewicht erzielt wurde.

Zusammensetzung des $BaCO_3$, $BaSO_4$-Niederschlages nach 5-wöchiger Digestion bei 20°.

Die quantitativen Verhältnisse waren dieselben wie bei Versuchsreihe 1. Das ganze System war nach Zugabe der Bariumchloridlösung 0·8 normal in bezug auf die Summe der Kaliumsalze.

Tabelle 3.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2SO_4$-Lösung ($\Sigma K = 0{\cdot}8$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages	
	Prozent *Ba* als $BaCO_3$	Prozent *Ba* als $BaSO_4$
0·25 K_2CO_3 0·75 K_2SO_4	0·0	100·0
0·50 K_2CO_3 0·50 K_2SO_4	0·0	100·0
0·75 K_2CO_3 0·25 K_2SO_4	0·1	99·9
0·90 K_2CO_3 0·10 K_2SO_4	99·9	0·1

Zusammensetzung des $BaCO_3$, $BaSO_4$-Niederschlages nach 2-tägiger Digestion bei 96°.

Die quantitativen Verhältnisse blieben ungeändert. Über den Einfluss der Temperatur auf das Lösungsgleichgewicht sagt diese Versuchsreihe deshalb nichts aus, weil die Proben vor der Analyse auf 20° abgekühlt wurden und einige Zeit bei dieser Temperatur standen; auch wurden die Niederschläge nach der Filtration mit Wasser von 20° ausgewaschen. Es folgt aus der praktischen Übereinstimmung der Resultate dieser Versuchsreihe mit denen der vorhergehenden Reihe,

Es ist dies unmittelbar aus der Fig. 1 zu entnehmen, da die Ordinaten der Diagonalpunkte direkt ein Mass für die Grösse des chemischen Umsatzes sind. Der Fortschritt der Reaktion ist also in der Nähe der Teilungslinie verlangsamt, weil die umzusetzenden Massen hier am grössten sind.

Tabelle 4.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2SO_4$-Lösung ($\Sigma K = 0{\cdot}8$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages	
	Prozent *Ba* als $BaCO_3$	Prozent *Ba* als $BaSO_4$
0·25 K_2CO_3 0·75 K_2SO_4	0·0	100·0
0·50 K_2CO_3 0·50 K_2SO_4	0·0	100·0
0·75 K_2CO_3 0·25 K_2SO_4	0·5	99·5
0·775 K_2CO_3 0·225 K_2SO_4	96·5	3·5
0·80 K_2CO_3 0·20 K_2SO_4	99·0	1·0
0·90 K_2CO_3 0·10 K_2SO_4	99·5	0·5

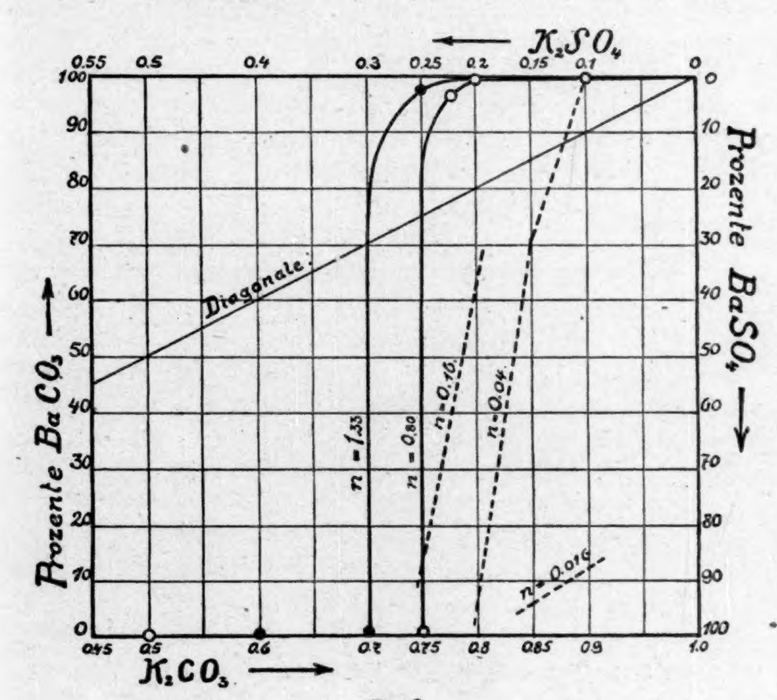


Fig. 2.

dass das kurze Stehen bei 20° genügt haben muss, um das System wieder in den der Temperatur 20° entsprechenden Gleichgewichtszustand zu versetzen. Die Versuchsreihe von Tabelle 4 zeigt also nur, dass man mit dieser Arbeitsweise in kürzerer Zeit zu vollständigen Lösungsgleichgewichten kommt, die der Temperatur 20° entsprechen.

Die Analysen lassen erkennen, dass nach Herbeiführung des Gleichgewichts stets einheitliche Bodenkörper (einerseits nur Bariumsulfat, andererseits nur Bariumkarbonat) erhalten werden. Dieser Befund entspricht den Feststellungen, wie sie zuerst von Findlay[1]) gemacht und später von Meyerhoffer[2]) eingehend entwickelt worden sind.

Die nachfolgenden Versuchsreihen 5, 6, 7 und 8 zeigen zusammen mit Versuchsreihe 4 den Einfluss der Gesamtkaliumsalzkonzentration auf den Verlauf der Teilungslinie. Die Ergebnisse der Versuchsreihen 4, 5, 6, 7 und 8 sind in Fig. 2 dargestellt.

Gesamtkaliumsalzkonzentration $\Sigma K = 1{\cdot}33$ norm.

Die Konzentration der zugesetzten Bariumchloridlösung wurde entsprechend der Gesamtkaliumsalzkonzentration erhöht. Die Reaktionsgemische wurden 48 Stunden bei 96° digeriert, hierauf auf 20° abgekühlt und filtriert. Die Niederschläge wurden mit Wasser von 20° ausgewaschen. Man hatte so in Analogie mit der vorstehenden Versuchsreihe die Gewähr, dass man Werte erhielt, welche dem für 20° geltenden Gleichgewichtszustand entsprechen.

Tabelle 5.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2SO_4$-Lösung ($\Sigma K = 1{\cdot}33$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages	
	Prozent Ba als $BaCO_3$	Prozent Ba als $BaSO_4$
0·6 K_2CO_3 0·4 K_2SO_4	0·05	99·95
0·7 K_2CO_3 0·3 K_2SO_4	0·26	99·74
0·75 K_2CO_3 0·25 K_2SO_4	97·2	2·8

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 409—436 (1900).

[2]) Loc. cit.

Die Teilungsgrenze (s. Fig. 2) liegt nun bei annähernd 0·7 K_2CO_3 und 0·3 K_2SO_4, ist also gegenüber Versuchen mit 0·8 normalen Lösungen um 0·05 Einheiten zugunsten der Karbonatbildung verschoben.

$$\Sigma K = 0{\cdot}16 \text{ norm.}$$

Die Konzentration der Bariumchloridlösung wurde proportional der geringeren Kalisalzkonzentration vermindert. Reaktionszeit, Temperatur und Arbeitsweise waren die gleichen wie bei 4.

Tabelle 6.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2SO_4$-Lösung ($\Sigma K = 1{\cdot}33$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages	
	Prozent Ba als $BaCO_3$	Prozent Ba als $BaSO_4$
0·75 K_2CO_3 0·25 K_2SO_4	11·7	88·3
0·775 K_2CO_3 0·225 K_2SO_4	37·9	62·1
0·80 K_2CO_3 0·20 K_2SO_4 } 2^d	68·3	31·7
0·80 K_2CO_3 0·20 K_2SO_4 } 7^d	61·8	38·2

Nach 48 Stunden war die Umsetzung noch unvollständig. Die erhaltenen Werte zeigen, dass die Teilungslinie bei dem Mischungsverhältnis 0·8 Teile K_2CO_3 : 0·2 Teile K_2SO_4 liegen dürfte; sie ist also gegenüber Versuchen mit 0·8 normalen Lösungen zuungunsten der Bariumkarbonatbildung verschoben.

Bei den folgenden Versuchen (Tabelle 7 und 8), bei denen $\Sigma K =$ 0·04 norm. bzw. 0·016 norm. betrug, wurde mit Rücksicht auf die bei fortschreitender Verdünnung verlangsamte Umsetzung versucht, die Abscheidung der Bodenkörper durch Anwendung niederer Temperatur tunlichst zu verlangsamen. Um die Genauigkeit der Analyse nicht zu beeinträchtigen, musste in dieser Hinsicht die grosse Verdünnung durch Anwendung einer grösseren Flüssigkeitsmenge kompensiert werden. Es wurden je 500 ccm auf 0° gekühlter Bariumchloridlösung entsprechenden Gehaltes (0·0034 norm. bzw. 0·00136 norm.) zu je 500 ccm ebenfalls auf 0° gekühlter Mischungen von K_2CO_3 und K_2SO_4, die sich

zu 0·08 bzw. 0·032 norm. ergänzten, gegeben und die Proben während 35 Tagen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die Absätze aus 0·04 norm. Lösungen blieben beweglich und liessen sich beim Umschütteln leicht aufwirbeln, während die aus 0·016 norm. Lösungen einen am Boden des Glasgefässes festhaftenden Belag bildeten.

Gesamtkalisalzkonzentration 0·04 norm.

Tabelle 7.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2SO_4$-Lösung ($\Sigma K = 0·4$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages	
	Prozent *Ba* als $BaCO_3$	Prozent *Ba* als $BaSO_4$
0·80 K_2CO_3 0·20 K_2SO_4	5·12	94·88
0·85 K_2CO_3 0·15 K_2SO_4	70·84	29·16
0·90 K_2CO_3 0·10 K_2SO_4	99·28	0·72

Gesamtkalisalzkonzentration 0·016 norm.

Tabelle 8.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2SO_4$-Lösung ($\Sigma K = 0·16$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages	
	Prozent *Ba* als $BaCO_3$	Prozent *Ba* als $BaSO_4$
0·85 K_2CO_3 0·15 K_2SO_4	6·20	93·80
0·90 K_2CO_3 0·10 K_2SO_4	12·30	87·70

Die Umsetzungen waren auch hier noch unvollständig, doch zeigen die erhaltenen Werte, dass die Teilungslinie für 0·04 norm. Lösungen bei einem Salzverhältnis von etwa 0·9 Teilen K_2CO_3 : 0·1 Teilen K_2SO_4 und für 0·016 norm. Lösungen jenseits dieses Salzverhältnisses liegt.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, wächst das Bildungsgebiet des Bariumsulfats mit fortschreitender Verdünnung.

In nachstehender Tabelle 9 mit zugehöriger Fig. 3 sind die den verschiedenen Salzkonzentrationen ΣK entsprechenden Werte des Teilungsverhältnisses $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ zusammengestellt.

Tabelle 9.

ΣK in Normalitäten	Wert des Teilungsverhältnisses $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
1·33	$\frac{0{\cdot}70}{0{\cdot}30} = 2{\cdot}33$
0·80	$\frac{0{\cdot}75}{0{\cdot}25} = 3{\cdot}00$
0·16	$\frac{0{\cdot}80}{0{\cdot}20} = 4{\cdot}00$
0·04	$\frac{0{\cdot}90}{0{\cdot}10} = 9{\cdot}00$
0·016	> 9

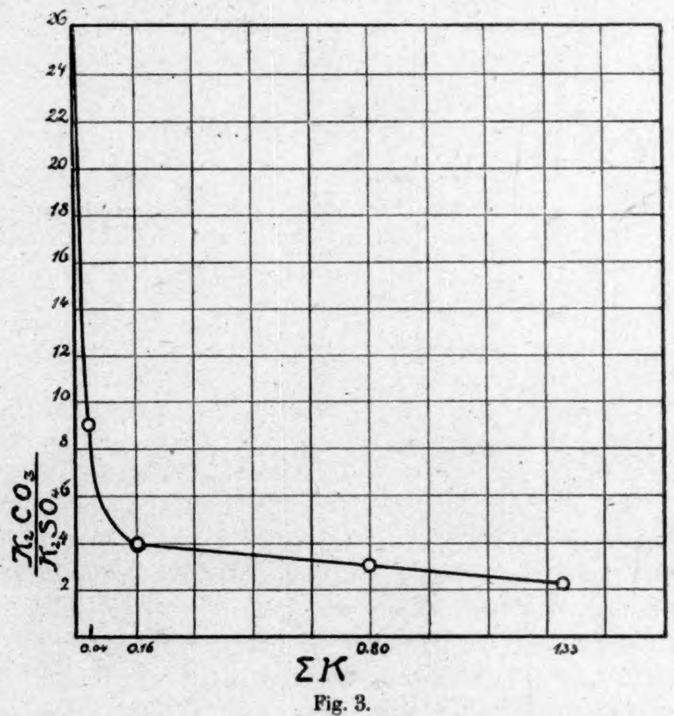


Fig. 3.

Ein angenäherter Wert des Teilungsverhältnisses für 0·016 norm. Lösungen lässt sich durch graphische Interpolation finden. Da der Wert des Teilungsverhältnisses für unendlich verdünnte Lösungen sich aus der Nernstschen Theorie ergibt — er beträgt beim Bariumsalzsystem rund 99 — so kann die Kurve in Fig. 3 nach den sehr verdünnten Lösungen zu vervollständigt werden. Auf graphischem Wege findet man dann für 0·016 norm. Lösungen ein Teilungsverhältnis von etwa 0·95 Teilen K_2CO_3 zu 0·05 Teilen K_2SO_4; doch ist dieser Wert infolge des asymptotischen Verlaufes der Kurve ziemlich unsicher.

2. Das System: $K_2CO_3 \mid CaC_2O_4 - K_2C_2O_4 \mid CaCO_3$.

Die Umsetzung von Kaliumkarbonat mit Calciumoxalat und von Kaliumoxalat mit Calciumkarbonat wurde in gleicher Weise geprüft wie bei dem bisher behandelten System.

Tabelle 10.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2SO_4$-Lösung ($\Sigma K = 0·8$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages	
	Prozent *Ca* als $CaCO_3$	Prozent *Ca* als CaC_2O_4
0·5 K_2CO_3 0·5 $K_2C_2O_4$	0·0	100·0
0·6 K_2CO_3 0·4 $K_2C_2O_4$	0·0	100·0
0·7 K_2CO_3 0·3 $K_2C_2O_4$	0·0	100·0
0·75 K_2CO_3 0·25 $K_2C_2O_4$	7·6	92·4
0·80 K_2CO_3 0·20 $K_2C_2O_4$	100·0	0·0
0·90 K_2CO_3 0·10 $K_2C_2O_4$	100·0	0·0

Die Beziehungen zwischen den sich als Bodenkörper abscheidenden Kalksalzen und den Kaliumsalzlösungen sind durchsichtiger als bei den untersuchten Bariumsalzen; es beruht dies, wie später gezeigt werden wird, darauf, dass bei diesem System nur reguläre Löslichkeitsbeeinflussungen auftreten.

Das System ist bereits früher von Horstmann[1]) und von H. W. Foote[2]) untersucht worden.

a) Abhängigkeit des Lösungsgleichgewichts von der Kaliumsalzkonzentration.

Gleichgewichte bei 20° mit zu 0·8 norm. ergänzten Lösungen nach 14-tägiger Digestion.

Je 200 ccm der zu normal ergänzten Lösungen von $K_2CO_3 + K_2C_2O_4$ wurden mit 50 ccm 0·17 norm. Chlorcalciumlösung versetzt und die Gemische 14 Tage unter öfterem Schütteln digeriert.

Die Teilungsgrenze liegt nahe beim Mischungsverhältnis:

$$0{\cdot}75\ K_2CO_3 : 0{\cdot}25\ K_2C_2O_4 = 0{\cdot}71\ CO_3'' : 0{\cdot}29\ C_2O_4''.$$

In Tabellen 11 und 12 wurde die Gesamtsalzkonzentration ΣK variiert, um deren Einfluss auf den Verlauf der Teilungslinie zu erfahren.

Tabelle 11. $\Sigma K = 1{\cdot}6$ norm.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2C_2O_4$-Lösung ($\Sigma K = 1{\cdot}6$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages	
	Prozent Ca als $CaCO_3$	Prozent Ca als CaC_2O_4
0·65 K_2CO_3 0·35 $K_2C_2O_4$	0·0	100·0
0·70 K_2CO_3 0·30 $K_2C_2O_4$	0·0	100·0
0·75 K_2CO_3 0·25 $K_2C_2O_4$	0·0	100·0
0·80 K_2CO_3 0·20 $K_2C_2O_4$	100·0	0·0

Die Tabellen 11 u. 12 zeigen, dass durch Variierung der Salzkonzentration keine wesentliche Verschiebung der Teilungslinie hervorgerufen wird. Während für 1·6 normale Lösungen die Teilungslinie fast genau beim gleichen Salzverhältnis liegt wie für 0·8 normale Lösungen, nämlich bei 0·75 K_2CO_3 : 0·25 $K_2C_2O_4$, ist sie für 0·16 normale Lösungen ein wenig zugunsten der Calciumkarbonatbildung verschoben und dürfte schätzungsweise bei 0·73 K_2CO_3 : 0·27 $K_2C_2O_4$ liegen.

[1]) Verhandlungen des naturhistorisch-medizin. Vereins zu Heidelberg **2**, 247 (1880).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 740 (1900).

Tabelle 12. $\Sigma K = 0{\cdot}16$ norm.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2C_2O_4$-Lösung ($\Sigma K = 0{\cdot}16$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages	
	Prozent Ca als $CaCO_3$	Prozent Ca als CaC_2O_4
0·75 K_2CO_3 0·25 $K_2C_2O_4$	76·5	23·5
0·80 K_2CO_3 0·20 $K_2C_2O_4$	96·9	3·1
0·85 K_2CO_3 0·15 $K_2C_2O_4$	100·0	0·0
0·90 K_2CO_3 0·10 $K_2C_2O_4$	100·0	0·0

b) Abhängigkeit des Lösungsgleichgewichts von der Temperatur.

Gleichgewichte bei 96° mit zu 0·8 norm. ergänzten Lösungen nach 8-stündiger Digestion.

Die quantitativen Verhältnisse waren die gleichen wie bei der Versuchsreihe von Tabelle 10. Die Ausfällungen erfolgten bei 20°. Hierauf wurde 8 Stunden auf 96° erwärmt.

Tabelle 13.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2C_2O_4$-Lösung ($\Sigma K = 0{\cdot}8$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages	
	Prozent Ca als $CaCO_3$	Prozent Ca als CaC_2O_4
0·3 K_2CO_3 0·7 $K_2C_2O_4$	17·7	82·3
0·4 K_2CO_3 0·6 $K_2C_2O_4$	99·2	0·8
0·5 K_2CO_3 0·5 $K_2C_2O_4$	100·0	0·0

Die Teilungslinie liegt nahe beim Mischungsverhältnis

$$0{\cdot}3\ K_2CO_3 : 0{\cdot}7\ K_2C_2O_4,$$

ist also gegenüber den bei 20° ausgeführten Versuchen sehr stark verschoben, sodass die beiden Salze ihre Stellung zueinander nahezu vertauscht haben.

Es war von Interesse festzustellen, ob die Verschiebung der Teilungslinie eine stetige Funktion der Temperatur ist. Um diese Frage experimentell beantworten zu können, musste zuerst in einer eigenen

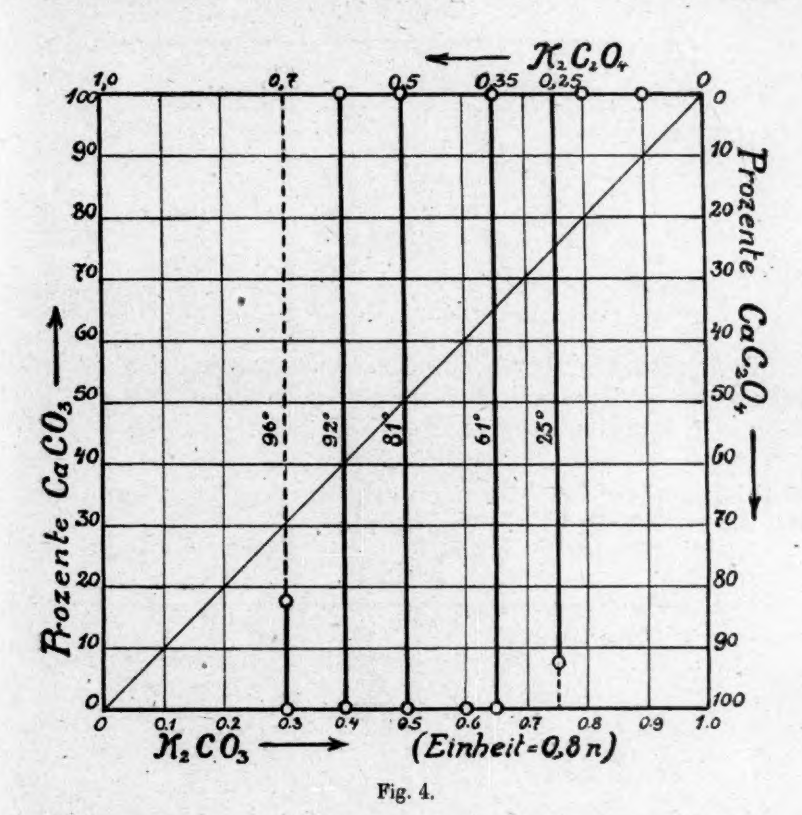


Fig. 4.

Versuchsreihe festgestellt werden, ob einer bestimmt zusammengesetzten Lösung eine bestimmte Temperatur in der Weise zugeordnet ist, dass für eben diese Temperatur der Teilungspunkt zusammenfällt mit dem Mischungsverhältnis der beiden Kaliumsalze in der Lösung, d. h. ob einem bestimmt zusammengesetzten System, das bei gewöhnlicher Temperatur reines Calciumoxalat als Bodenkörper enthält, eine ganz bestimmte „Umwandlungs"temperatur zukommt, bei der das reine Calciumoxalat sich unvermittelt in reines Calciumkarbonat umsetzt.

Versuche bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25° und 96° mit 0·8 normalen Lösungen, die äquivalente Mengen K_2CO_3 und $K_2C_2O_4$ und daher bei Zimmertemperatur reines Calciumoxalat enthielten, ergaben, dass tatsächlich einem bestimmten Kaliumsalzverhältnis eine ganz bestimmte Umwandlungstemperatur entspricht, wie die Tabelle 14 zeigt.

Tabelle 14.

Temperatur	Reaktionszeit in Stunden	Zusammensetzung des Niederschlages	
		Prozent Ca als $CaCO_3$	Prozent Ca als CaC_2O_4
25°	24	0·0	100·0
50°	24	0·0	100·0
60°	24	0·0	100·0
75° – 78°	72	0·0	100·0
80° – 81°	24	100·0	0·0

Es wurden nun für verschiedene Mischungsverhältnisse der beiden Kaliumsalze die Umwandlungstemperaturen bestimmt. Sie sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Abhängigkeit des Teilungsverhältnisses $\frac{K_2CO_3}{K_2C_2O_4}$ von der Temperatur.

Tabelle 15.

Zusammensetzung der $K_2CO_3 + K_2C_2O_4$-Lösung ($\Sigma K = 0{\cdot}8$ n.)	Wert des Verhältnisses $\frac{K_2CO_3}{K_2C_2O_4}$	Umwandlungstemperatur
0·75 K_2CO_3 0·25 $K_2C_2O_4$	3·00	ca. 25°
0·65 K_2CO_3 0·35 $K_2C_2O_4$	1·86	60–61°
0·50 K_2CO_3 0·50 $K_2C_2O_4$	1·00	81°
0·40 K_2CO_3 0·60 $K_2C_2O_4$	0·67	92°
0·30 K_2CO_3 0·70 $K_2C_2O_4$	0·43	96°

Wie die zur Tabelle 15 gehörige Fig. 5 zeigt, ist die Verschiebung der Teilungslinie mit der Temperatur eine lineare Funktion der letzteren.

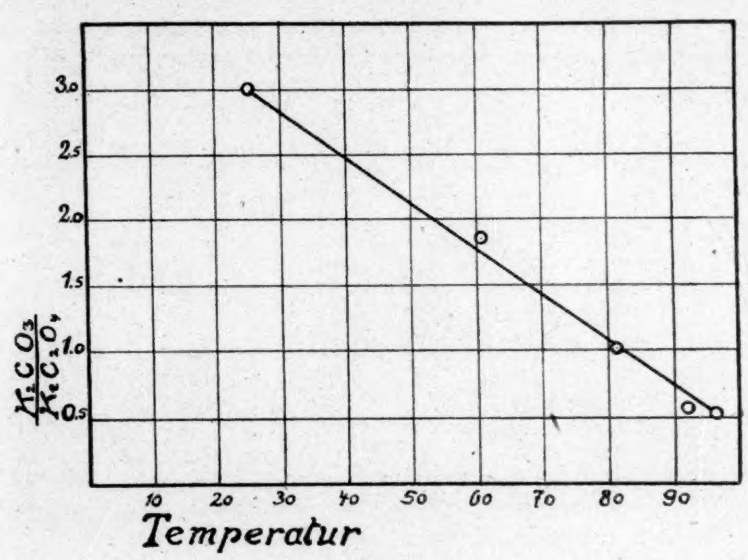


Fig. 5.

Die Werte der Tabelle 15 sind ausserdem noch zusammen mit den Werten der Tabellen 10 und 13 in Fig 4 dargestellt.

3. Das System: K_2CrO_4 | $AgJO_3$ — KJO_3 | Ag_2CrO_4.

Dieses System wurde gewählt im Hinblick auf den sehr geringen Unterschied in den Äquivalentlöslichkeiten des Silberjodats und Silberchromats, der voraussehen liess, dass bei diesem System der Übergang vom Fällungsgleichgewicht zum Lösungsgleichgewicht eine starke Verzögerung erleiden würde.

a) Das Fällungsgleichgewicht.

Die Zusammensetzung des $AgJO_3$ | Ag_2CrO_4-Niederschlages sofort nach der Fällung.

Zu je 200 ccm einer gemischten Lösung von $KJO_3 + K_2CrO_4$, die sich zu 0·25 norm.[1]) ergänzten, wurden bei 20° je 50 ccm 0·1 norm.

[1]) Diese Konzentration musste gewählt werden wegen der geringen Löslichkeit des Kaliumjodats.

$AgNO_3$-Lösung gegeben, die entstandenen Niederschläge genau wie bei Versuchsreihe 1 (Tabelle 1) sofort abfiltriert und analysiert[1]).

Tabelle 16.

Zusammensetzung der $KJO_3 + K_2CrO_4$-Lösung ($\Sigma K = 0.20$ n.)	Zusammensetzung der Fällung	
	Prozent Ag als $AgJO_3$	Prozent Ag als Ag_2CrO_4
0·125 KJO_3 0·875 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	10·3	89·7
0·25 KJO_3 0·75 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	30·5	69·5
0·50 KJO_3 0·50 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	55·9	44·1
0·75 KJO_3 0·25 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	87·2 (86·7)[2])	12·8 (13·3)[2])
0·80 KJO_3 0·20 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	85·9	14·1
0·85 KJO_3 0·15 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	89·4	10·6
0·90 KJO_3 0·10 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	100·0	0·0

[1]) Der Analysengang war folgender: Die Niederschläge werden in Ammoniak gelöst und die erhaltenen Lösungen mit Schwefeldioxyd gesättigt. Hierdurch wird das Silberjodat zu Silberjodid reduziert und fällt aus; das Silberchromat geht über in Chromisalz und Silbersulfit, welches ebenfalls ausfällt. Durch längeres Kochen des Reaktionsgemisches unter Zusatz von Salpetersäure geht das Silbersulfit als Silbersulfat und -nitrat in Lösung, während das Silberjodid ungelöst zurückbleibt. Es ist zweckmässig, so lange zu kochen, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Die quantitative Bestimmung des Silberjodids ergibt den Anteil des Silbers, der an das Jodat gebunden war. Im Filtrat vom Silberjodid wird das vom Silberchromat stammende Silber mit Salzsäure gefällt und als Silberchlorid bestimmt. Man hat dadurch eine Kontrolle der Analysen, dass die Summe der beiden Silberanteile stets die Silbermenge ergeben muss, von der man ausgegangen ist.

[2]) Kontrollanalyse.

Aus Tabelle 16 und der zugehörigen Fig. 6 (Punkte mit einem Kreis) ergibt sich die für dieses System charakteristische relativ grosse Beständigkeit des Fällungsgleichgewichts, wobei die Abweichungen der gefundenen Werte von den Diagonalpunkten bereits eine Bevorzugung der Bildung des, wenn auch nur wenig schwerer löslichen, $AgJO_3$ erkennen lassen.

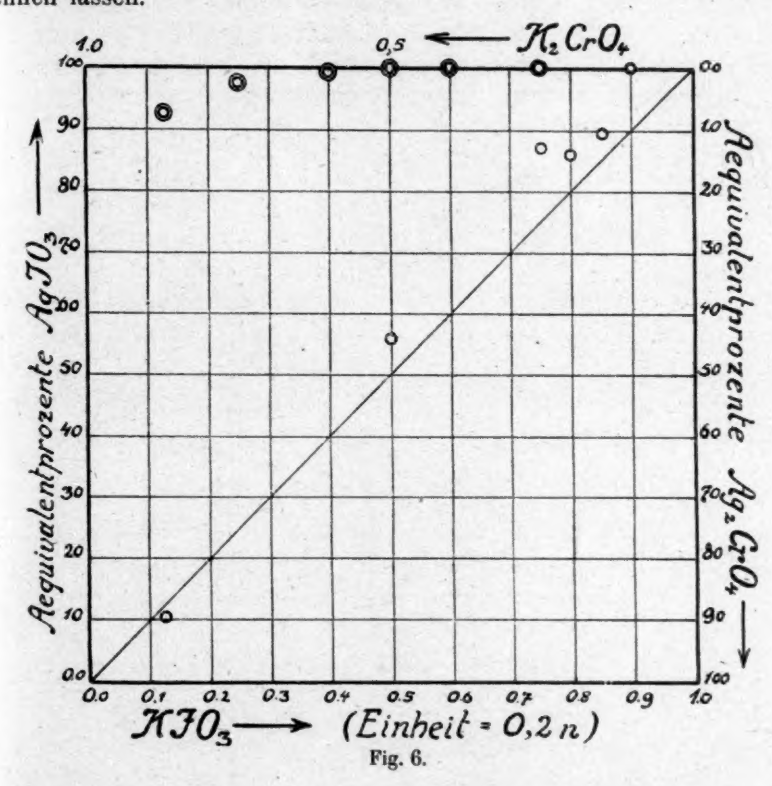


Fig. 6.

Dass bei genügend langer Versuchsdauer tatsächlich einheitliche Bodenkörper wie bei den vorher behandelten Systemen entstehen, geht aus folgender Versuchsreihe hervor. (Versuchsdauer 4 Monate.)

b) Das Lösungsgleichgewicht.

Die Zusammensetzung des $AgJO_3$ | Ag_2CrO_4-Niederschlages nach 4-monatiger Digestion bei etwa 20°.

Die Werte von Tabelle 17 sind ebenfalls in Fig. 6 durch die mit zwei Kreisen versehenen Punkte dargestellt. Die Teilungslinie für das

Lösungsgleichgewicht liegt nahe beim Salzverhältnis

$$0{\cdot}125\ KJO_3 : 0{\cdot}875\ \frac{K_2CrO_4}{2}$$

für Lösungen, die in bezug auf die Summe der Kaliumsalze 0·2 norm. sind.

Bei der Feststellung der wirklichen Zusammensetzung der Lösung von Versuch Nr. 1, der uns das Teilungsverhältnis des Systems liefert,

Tabelle 17.

Nr. des Versuches	Zusammensetzung der $KJO_3 + K_2CrO_4$-Lösung ($\Sigma K = 0{\cdot}20$ n.)	Zusammensetzung des Niederschlages	
		Prozent Ag als $AgJO_3$	Prozent Ag als Ag_2CrO_4
1	0·125 KJO_3 0·875 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	90·26	9·74
2	0·25 KJO_3 0·75 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	96·76	3·24
3	0·40 KJO_3 0·60 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	99·23	0·77
4	0·50 KJO_3 0·50 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	100·00	0·00
5	0·60 KJO_3 0·40 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	100·00	0·00
6	0·75 KJO_3 0·25 $\frac{K_2CrO_4}{2}$	100·00	0·00

müssen hier von den Ausgangsmengen $[KJO_3]$ und $\frac{[K_2CrO_4]}{2}$ die durch den Bodenkörper weggenommenen $[JO_3]$ und $\frac{[CrO_4]}{2}$-Mengen (in Äquivalenten ausgedrückt) abgezogen werden. Die Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung von Versuch Nr. 1 berechnet sich so zu:

0·007 norm. KJO_3, 0·173 norm. $\frac{K_2CrO_4}{2}$ und 0·02 norm. KNO_3

oder

0·007 molar KJO_3, 0·0865 molar K_2CrO_4 und 0·02 molar KNO_3.

4. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.

a) Es wurde durch Versuche annähernd festgestellt, dass bei Zugabe von Bariumchloridlösung zu überschüssigen gemischten Kaliumkarbonat- und Kaliumsulfatlösungen das Barium sich primär auf die beiden Anionen CO_3'' und SO_4'' nach deren Konzentrationsverhältnis $[CO_3'']:[SO_4'']$ verteilt (Fällungsgleichgewicht).

Bei Zugabe von Silbernitratlösung zu überschüssigen gemischten Kaliumjodat- und -chromatlösungen erfolgt die ursprüngliche Verteilung des Silbers ebenfalls nach dem Anionenkonzentrationsverhältnis $[JO_3'']:\frac{[CrO_4'']}{2}$ (Tabelle 16 mit Fig. 6).

Die Fällungsgleichgewichte $BaSO_4$, $BaCO_3$ und $AgJO_3$, $\frac{Ag_2CrO_4}{2}$ unterscheiden sich ausserordentlich in ihrer Beständigkeit. Während das erstere nur durch rasche Zugabe von viel Alkohol annähernd fixiert werden kann, gelingt der experimentelle Nachweis des letzteren mit ausreichender Annäherung ohne besonderen Kunstgriff. Beim System

$$xK_2CO_3 + yK_2C_2O_4 + zCaCl_2 \; (z < x + y)$$

konnte das Fällungsgleichgewicht durch Alkoholzusatz nicht festgehalten werden.

b) Das Fällungsgleichgewicht ist im allgemeinen labil, insofern unmittelbar nach der Ausfällung im System Reaktionen in Tätigkeit treten, welche das Salzverhältnis im Bodenkörper verändern und zur Bildung je eines der beiden Bodensalze führen (Lösungsgleichgewicht).

Die Lösungsgleichgewichte wurden bestimmt beim System

$$K_2CO_3 \mid BaSO_4 - K_2SO_4 \mid BaCO_3$$

für verschiedene Gesamtkaliumsalzkonzentrationen, beim System

$$K_2CO_3 \mid CaC_2O_4 - K_2C_2O_4 \mid CaCO_3$$

für verschiedene Gesamtkaliumsalzkonzentrationen und verschiedene Temperaturen, und beim System

$$K_2CrO_4 \mid AgJO_3 - KJO_3 \mid Ag_2CrO_4$$

nur für eine Gesamtsalzkonzentration und für eine Temperatur.

Es ergab sich für das System

$$K_2CO_3 \mid BaSO_4 - K_2SO_4 \mid BaCO_3$$

eine starke Abhängigkeit des Teilungsverhältnisses $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ von der

Gesamtkaliumsalzkonzentration (Tabellen 3, 5, 6, 7 und 8 mit Fig. 2 und Tabelle 9 mit Fig. 3). Die Temperaturabhängigkeit des Teilungsverhältnisses $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ wurde nicht bestimmt.

Beim System

$$K_2CO_3 \mid CaC_2O_4 - K_2C_2O_4 \mid CaCO_3$$

wird der Wert des Teilungsverhältnisses $\frac{K_2CO_3}{K_2C_2O_4}$ von der Gesamtsalzkonzentration nur sehr wenig, von der Temperatur aber stark beeinflusst (Tabellen 10, 11 und 12 sowie Tabelle 15 mit Fig. 5). Das Teilungsverhältnis $\frac{K_2CO_3}{K_2C_2O_4}$ erwies sich als eine lineare Funktion der Temperatur.

III. Besprechung der experimentellen Ergebnisse und theoretischer Teil.

1. Das Fällungsgleichgewicht.

Die Feststellung, dass aus gemischten, karbonat- und sulfat- bzw. jodat- und chromathaltigen Lösungen bei Zusatz eines löslichen Barium- bzw. Silbersalzes primär beide Bodensalzpaare im selben Verhältnis ausfallen, in welchem die entsprechenden Anionen in der Lösung vorhanden sind, lässt sich erwarten und bietet zu keinen besonderen Betrachtungen Veranlassung. Es ist anzunehmen, dass diese Erscheinung für alle ähnlichen Systeme gilt.

2. Die Abhängigkeit der Lösungsgleichgewichte von den Löslichkeiten der beiden Bodensalze.

Die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Umwandlung der ursprünglich ausgefallenen Salzgemische in einheitliche Bodenkörper sind von Findlay[1]) mit Hilfe reaktionskinetischer Vorstellungen und von Meyerhoffer auf Grund der Phasenlehre eingehend entwickelt worden.

Ehe über die das Fällungsgleichgewicht ablösenden Reaktionen etwas ausgesagt werden kann, muss notwendigerweise eine Entscheidung getroffen werden, ob die Reaktionen zwischen Salzlösung und Bodenkörper oder zwischen Salzlösung und Lösung der Bodenkörper verlaufen. Meyerhoffer betont auf Grund der Phasen-

[1]) Loc. cit.

lehre die erste Auffassung und verteidigt sie gegen Angriffe[1]). Wir haben uns für die zweite Auffassung entschieden. Hierbei stützen wir uns zunächst vor allem auf die von uns experimentell festgestellte verhältnismässig grosse Beständigkeit des Fällungsgleichgewichts beim System

$$K_2CrO_4 \mid AgJO_3 - KJO_3 \mid Ag_2CrO_4,$$

die in den nahezu gleichen Äquivalentlöslichkeiten der beiden Silbersalze ihre Begründung finden dürfte und damit beweist, dass die das Fällungsgleichgewicht ablösenden Reaktionen in innigem Zusammenhang stehen mit den Löslichkeiten der Bodensalze und deshalb nur in der flüssigen Phase des Systems verlaufen.

Nach den theoretischen und experimentellen Untersuchungen Findlays ist die fraktionierte Fällung eines Ionengemisches (Gewinnung einheitlicher Bodenkörper) nur möglich, wenn das Verhältnis der aktiven Massen der Ionen grösser oder kleiner ist als die Gleichgewichtskonstante des Systems; ist dieses Verhältnis der Gleichgewichtskonstante gleich, so werden gemischte Bodenkörper erhalten. Das Wesen der Gleichgewichtskonstante reziproker Bodensalzsysteme wurde von Findlay nicht weiter untersucht. Es ist Nernst, welcher auf die Abhängigkeit dieser Konstante von den Löslichkeiten der beiden Bodensalze hingewiesen hat. Im nächsten Abschnitt wird darauf noch näher eingegangen werden.

Für alle möglichen Ionenverhältnisse muss nach Erreichung des Gleichgewichts (mag dieses nun zu einheitlichen oder zu gemischten Bodensalzen führen) die Gleichgewichtsbedingung gelten, dass das Verhältnis der aktiven Massen der Ionen gleich ist dem Verhältnis der aktiven Massen der Bodensalze. Wenn nur gleichwertige Ionen sich umsetzen — Systeme, bei denen dies der Fall ist, möchten wir der Kürze wegen als „isovalente" Systeme bezeichnen — werden die aktiven Massen identisch mit den Konzentrationen. Mit Ausnahme des „anisovalenten" Systems

$$K_2CrO_4 \mid AgJO_3 - KJO_3 \mid Ag_2CrO_4$$

gilt das für alle in dieser Arbeit behandelten Systeme, weshalb im folgenden, der Anschaulichkeit wegen, stets von Ionenkonzentrationen und Bodensalzkonzentrationen bzw. den Löslichkeiten der Bodensalze die Rede sein wird.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 261—265, 1116—1120 (1904).

Unsere Anschauung über die bei Bodensalzsystemen vom Typus der behandelten auftretenden Gleichgewichte wollen wir am System

$$K_2CO_3 \mid BaSO_4 - K_2SO_4 \mid BaCO_3$$

entwickeln.

Die oben erwähnte allgemeine Gleichgewichtsbedingung, die erfüllt sein muss, damit zwischen Lösung und Bodenkörper chemisch-dynamische Ruhe eintritt, schliesst in sich, dass die flüssige Phase des Systems nur in bezug auf den sich ausscheidenden Bodenkörper gesättigt sein kann. In der unendlichen Reihe möglicher Gleichgewichte gibt es nur eines, bei welchem die Lösung an beiden Bodenkörpern gesättigt ist. Dieses solchergestalt ausgezeichnete Gleichgewicht ist das dem Teilungspunkt zukommende „Teilungs"gleichgewicht, welches identisch ist mit dem Guldberg-Waageschen Gleichgewicht.

Die Vorgänge lassen sich übersichtlich darstellen, wenn man von dem Bodenkörper zunächst absieht und ausgeht von einer gesättigten Lösung von Bariumsulfat und Bariumkarbonat. Gleiche Volumina dieser wohldefinierten Lösung denken wir uns versetzt mit variablen Mischungen von CO_3''- und SO_4''-Ionen unter der zwar praktisch unmöglichen, aber theoretisch denkbaren Annahme, dass durch diesen Zusatz keine Verdünnung der Lösung eintritt. Es hängt nun ganz vom Ionenverhältnis der zugesetzten Mischung ab, was geschieht. Unter theoretischer Vernachlässigung aller Löslichkeitsbeeinflussungen ist dreierlei möglich:

1. Es tritt überhaupt keine Ausscheidung ein, wenn das Verhältnis $[SO_4''] : [CO_3'']$ der zugesetzten Mischung gleich ist dem Verhältnis der Löslichkeiten $[BaSO_4]_{max} : [BaCO_3]_{max}$.

2. Es scheidet sich Bariumsulfat aus, wenn

$$[SO_4''] : [CO_3''] > [BaSO_4]_{max} : [BaCO_3]_{max}.$$

Diese Sulfatausscheidung geschieht auf Kosten des Bariumkarbonats und dauert so lange bis in der Lösung

$$[BaSO_4]_{max} : [BaCO_3] = [SO_4''] : [CO_3'']$$

geworden ist.

3. Es scheidet sich auf Kosten des Bariumsulfats Bariumkarbonat aus, wenn

$$[SO_4''] : [CO_3''] < [BaSO_4]_{max} : [BaCO_3]_{max}.$$

Die Sulfatausscheidung erreicht ihr Ende, wenn in der Lösung

$$[BaSO_4] : [BaCO_3]_{max} = [SO_4''] : [CO_3'']$$

geworden ist.

Diese Beziehungen sind in Fig. 7 veranschaulicht. Zugrunde gelegt wurde der Darstellung ein Löslichkeitsverhältnis

$$[BaSO_4]_{max} : [BaCO_3]_{max} = 1:3,$$

wie es sich für Systeme mit $\Sigma K^{\cdot} = 0{\cdot}8$ norm. aus der Lage des Teilungspunktes berechnet. Aus der Figur ist unmittelbar zu ersehen, dass zu beiden Seiten des Teilungspunktes die Lösung nur in bezug auf den ausfallenden Körper gesättigt ist — eine selbstverständliche Feststellung, wenn man bedenkt, dass wir bei Ausführung unseres Gedankenexperiments nur von einer gesättigten Lösung beider Bodensalze (ohne Bodenkörper), also von einem homogenen System aus-

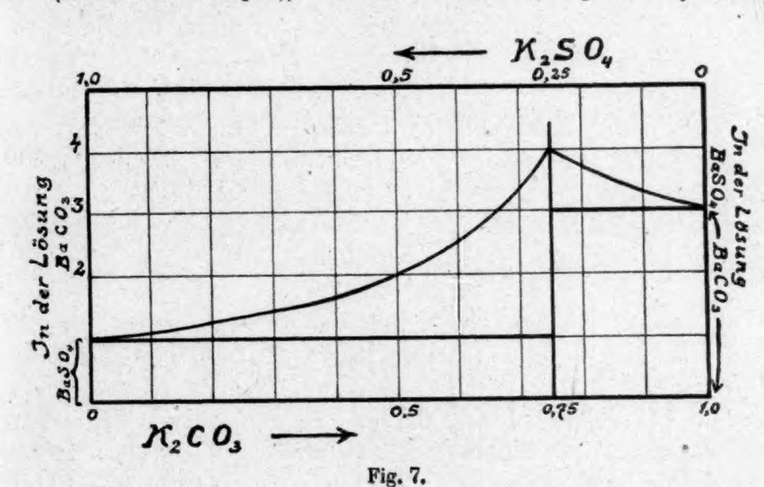


Fig. 7.

gegangen sind. Nicht anders liegen aber die Verhältnisse, wenn von vornherein Bodenkörper vorhanden sind, wie es bei den wirklichen Experimenten der Fall ist. Auch hier gelten die in Fig. 7 dargestellten Beziehungen. Unmittelbar nach erfolgter Ausfällung, welche eintritt, wenn die zugesetzte Menge Barium grösser ist als der gesättigten Lösung beider Bodensalze entspricht, stellt sich in der flüssigen Phase des Systems die durch die allgemeine Gleichgewichtsbedingung festgelegte Abstimmung der gelösten Bodensalze auf das jeweils gegebene Ionenverhältnis ein. Wenn das letztere grösser oder kleiner ist als das Teilungsverhältnis, ist die Lösung in bezug auf das eine Bodensalz (Bariumkarbonat oder -sulfat) ständig nichtgesättigt. Die nicht befriedigte Lösungstension, die links und rechts des Teilungspunktes für eines der beiden Bodensalze besteht, treibt dieses an, das

Gleichgewicht der Lösung fortwährend zu stören. Letztere weist diese ständige Störung ab durch allmähliche Umwandlung des störend wirkenden Bodensalzes in das reziproke, so dass schliesslich zu beiden Seiten des Teilungspunktes einheitliche Bodenkörper entstehen, während im Teilungspunkt selbst das Fällungsgleichgewicht erhalten bleibt.

3. Die Nernstsche Theorie über die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der reziproken Bodensalzsysteme von den Löslichkeiten der beiden Bodensalze.

Bei der am System $K_2CO_3 \mid BaSO_4 - K_2SO_4 \mid BaCO_3$ beispielsweise dargelegten Skizzierung der Umsetzungsvorgänge in isovalenten Bodensalzsystemen spielte das Verhältnis der Löslichkeiten der beiden Bodensalze eine grosse Rolle. Es handelte sich aber dabei, wie bereits hervorgehoben wurde, immer nur um die für das System geltenden Löslichkeiten, nicht um die Löslichkeiten, die auftreten, wenn jedes der beiden Bodensalze sich allein für sich ins Gleichgewicht mit Wasser setzt. Das tatsächliche, für das System massgebende Verhältnis der Löslichkeiten der Bodensalze ist direkt unbekannt, und wurde nur indirekt aus der Lage der Teilungslinie erschlossen.

Nernst[1]) bringt die Gleichgewichtskonstante k der Bodensalzsysteme vom Typus der behandelten dadurch in rechnerischen Zusammenhang mit den für reines Wasser geltenden Löslichkeiten m_1 und m_2 der Bodensalze, dass er die Theorie des Löslichkeitsprodukts anwendet. Für Bodensalzpaare, die durch Zusammentritt gleichwertiger Ionen entstanden sind, gilt nach Nernst die Beziehung, dass das Verhältnis der in der gemeinsamen Lösung der beiden schwerlöslichen Bodensalze auftretenden Löslichkeiten m'_1 und m'_2 der letzteren gleich ist dem Verhältnis der Quadrate der Löslichkeiten m_1 und m_2, welche gelten, wenn jedes der beiden Bodensalze sich für sich allein ins Gleichgewicht mit Wasser setzt.

Es ist also

$$\frac{m'_1}{m'_2} = \frac{m_1^2}{m_2^2}.$$

Diese Gleichung, unter Vernachlässigung aller Nebeneinflüsse auf isovalente Bodensalzsysteme angewandt, ergibt für die Gleichgewichtskonstante k der letzteren die Beziehung

$$k = \frac{m_1^2}{m_2^2}.$$

[1]) Lehrbuch, 7. Aufl., S. 572, 8.—10. Aufl. S. 616 (1921).

Prüft man diese Formel an experimentellen Daten, so kommt man bei den meisten Systemen zu theoretischen Werten, die mit den experimentell gefundenen nicht übereinstimmen. Unseres Wissens ist bis jetzt nur ein System bekannt, bei dem die Theorie gut mit der Erfahrung übereinstimmende Resultate lieferte, nämlich das von C. Knüpffer[1]) behandelte System

$$KCNS \mid TlCl - KCl \mid TlCNS.$$

Dagegen fanden A. A. Noyes und D. A. Kohr[2]) beim System

$$KOH \mid AgCl - KCl \mid AgOH$$

eine gegenüber der theoretischen mehr als doppelt so grosse Gleichgewichtskonstante (nämlich 0·0100 gegen 0·0048). Dieser Mangel an Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung veranlasste die beiden letztgenannten Forscher, die Hilfshypothese aufzustellen, dass das Silberhydroxyd in gesättigter (0·000216 norm.) Lösung zu nur 70% dissoziiert sei. Beim System

$$K_2CO_3 \mid CaC_2O_4 - K_2C_2O_4 \mid CaCO_3$$

fanden wir für alle drei untersuchten Kaliumsalzkonzentrationen eine Gleichgewichtskonstante $\frac{[C_2O_4'']}{[CO_3'']} = 0{\cdot}43$, während die Theorie den Wert 0·18 ergibt. Beim System

$$K_2CO_3 \mid BaSO_4 - K_2SO_4 \mid BaCO_3$$

erhält man für die niedrigste der untersuchten Gesamtkaliumsalzkonzentrationen eine Gleichgewichtskonstante $\frac{[CO_3'']}{[SO_4'']}$ von rund 17, während die Theorie rund 99 fordert. Meyerhoffer[3]) weist beim letzten System zur Erklärung des grossen Zwiespalts zwischen Experiment und Theorie auf den Einfluss der Hydrolyse des Bariumkarbonats hin.

Der bei fast allen Bodensalzsystemen festzustellende Widerspruch der Nernstschen Formel mit der Erfahrung erklärt sich daraus, dass jene den Einfluss der in der Bodensalzlösung noch anwesenden leichtlöslichen Alkalisalze, welche die Löslichkeiten der Bodensalze verändern müssen, nicht berücksichtigt und daher nur für unendlich verdünnte Lösungen gilt. Die gut stimmenden Werte, welche die Theorie beim System

$$KCNS \mid TlCl - KCl \mid TlCNS$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 267 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 336 (1903).
[3]) Loc. cit., S. 543.

liefert, kommen auf Rechnung des Umstandes, dass die Äquivalentlöslichkeiten der beiden Thalliumsalze wenig voneinander verschieden sind, weshalb in der Lösung nach Einstellung des Gleichgewichts nahezu äquivalente Mengen KCl und $KCNS$ vorhanden sind, die sich in ihrem Einfluss auf das Löslichkeitsverhältnis $[TlCl]:[TlCNS]$ gegenseitig nahezu kompensieren.

Würde es gelingen, die Theorie so zu erweitern, dass sie auch den Einfluss der neben den Bodensalzen in der Lösung anwesenden Salze auf das Verhältnis der Löslichkeiten der beiden Bodensalze berücksichtigt und infolgedessen stets mit der Erfahrung gut übereinstimmende Werte liefert, so wäre erst damit die Gleichgewichtskonstante der Bodensalzsysteme vollkommen in ihre Komponenten aufgelöst. Wir haben im folgenden den Versuch einer derartigen Erweiterung der Theorie unternommen.

4. Aufstellung einer alle regulären Löslichkeitsbeeinflussungen berücksichtigenden Formel zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von reziproken Bodensalzsystemen, bei denen nur gleichwertige Ionen sich umsetzen.

Die Gesetze der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung binärer Elektrolyte wurden zum Teil von Nernst[1]) und zum Teil von Noyes[2]) aufgestellt. Ersterer fand den rechnerischen Ausdruck für die Löslichkeitserniedrigung eines Salzes durch ein Salz, das mit ihm ein Ion gemeinsam hat; letzterer stellte die Formel auf für die Löslichkeitserhöhung, welche ein binärer Elektrolyt in Gegenwart eines zweiten erfährt, der mit ihm kein Ion gemeinsam hat.

Die Grundlage für die Rechnung bilden die beiden von Nernst aufgestellten, auf der elektrolytischen Dissoziationstheorie und dem Massenwirkungsgesetz beruhenden Sätze von der konstanten Löslichkeit des nicht dissoziierten Anteils eines mit Wasser im Gleichgewicht stehenden Elektrolyten und von der Konstanz des Ionenproduktes (= Löslichkeitsproduktes) desselben bei Gegenwart anderer Elektrolyte. Obwohl spätere Arbeiten[3]) nahelegten, dass diese beiden Sätze nicht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 372 (1889).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 241 (1890).

[3]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 221 (1899); Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 946—954 (1908); A. A. Noyes und W. C. Bray, The effect of salts on the solubility of other salts, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1643—1649 (1911); A. A. Noyes, C. R. Boggs, F. S. Farrell und M. A. Stewart, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1650—1663 (1911); W. C. Bray und W. J. Winninghoff, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1663—1672 (1911); W. C. Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1673—1686 (1911).

die strenge Allgemeingültigkeit beanspruchen können, die ihnen anfänglich beigelegt wurde, so sind wir doch der Überzeugung, dass für die Löslichkeitsveränderungen der schwerlöslichen Bodensalze heterogener Systeme die Nernstschen Annahmen zutreffen, welche um so strenger gelten müssen, je schwerer löslich der Elektrolyt ist, dessen Löslichkeit beeinflusst wird[1]).

Eine rechnerische Kombination mehrerer sich übereinander lagernder Löslichkeitsbeeinflussungen wurde bis jetzt nicht vorgenommen, obwohl ein grosses Anwendungsfeld dafür in den Bodensalzsystemen vorliegt und nur von der Vornahme einer solchen Kombination die Lösung des Problems, die experimentell zu findenden Gleichgewichtskonstanten der Bodensalzsysteme theoretisch vorauszusagen, erhofft werden kann.

In der flüssigen Phase der hier behandelten Bodensalzsysteme befinden sich vier Salze, nämlich die zwei Boden- und die zwei Alkalisalze[2]). Diese vier Elektrolyte, welche wir uns, um die Darstellung möglichst zu vereinfachen, zunächst alle binär und aus nur einwertigen Ionen zusammengesetzt denken, lassen sich rein formell zu je zwei einander zuordnen. Bezeichnen wir das Alkaliion mit A, das Bodensalzkation mit B und die beiden Anionen mit C und D, so sind die vier in der Lösung befindlichen Salze zu bezeichnen mit AC, AD, BC und BD. Ihre Zuordnung zu je zwei ergibt die zwölf Variationen AC, $AD - AD$, $AC - AC$, $BC - BC$, $AC - AC$, $BD - BD$, $AC - AD$, $BC - BC$, $AD - AD$, $BD - BD$, $AD - BC$, $BD - BD$, BC. Diese Zuordnungen sind kurze Symbole für die Löslichkeitsbeeinflussungen, die in einer Lösung von vier Salzen im Maximum auftreten können, wenn man die Festsetzung macht, dass immer das voranstehende Salz das zweite in seiner Löslichkeit beeinflusst.

Für die rechnerische Behandlung der Löslichkeitsbeeinflussungen, die in unseren isovalenten Bodensalzsystemen auftreten, reduzieren sich die aufgeführten zwölf Zuordnungen auf sechs, denn die Löslichkeitsbeeinflussungen, welche die Alkalisalze erfahren, kommen hier nicht in Betracht, da die Löslichkeitsgrenzen dieser leicht löslichen Salze in den zu behandelnden Fällen nie erreicht wurden. Es verbleiben also nur die sechs Variationen AC, $BC - AC$, $BD - AD$, $BC - AD$, $BD - BC$, $BD - BD$, BC, welche die sechs zu berücksichtigenden Löslichkeitsbeeinflussungen darstellen.

---

[1]) W. D. Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1807—1827 u. 1836—1873 (1911).

[2]) Die durch die Ausfällung von $BaCO_3$, $BaSO_4$ bzw. $CaCO_3$, CaC_2O_4 mit $BaCl_2$ bzw. $CaCl_2$ in die Systeme gelangten Chlorionen wurden vernachlässigt.

Es ist offenbar gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Berechnung dieser Löslichkeitsbeeinflussungen vorgenommen wird, da man ja alle zum System gehörigen und sich gegenseitig in ihrer Löslichkeit beeinflussenden Salze in beliebiger Reihenfolge in das System einführen kann, ohne dass das endgültige Gleichgewicht des Systems sich abhängig zeigt von der Wahl dieser Reihenfolge. Aus Zweckmässigkeitsgründen empfiehlt es sich, eine Reihenfolge der Berechnung zu wählen, bei der für das Verhältnis der tatsächlichen Löslichkeiten der beiden Bodensalze im System ein möglichst einfacher rechnerischer Ausdruck sich ergibt, denn der Zweck der beabsichtigten Rechnung ist ja gerade die Ermittlung dieses Verhältnisses, das die Gleichgewichtskonstante des Systems darstellt.

Als die handlichste Reihenfolge der Berechnung der Löslichkeitsbeeinflussungen erwies sich folgende:

1. AC, BD und AD, BC;
2. BC, BD und BD, BC;
3. AD, BD und AC, BC.

In Worte übertragen heisst das:

1. Berechnung der Löslichkeitserhöhung eines jeden Bodensalzes durch dasjenige Alkalisalz, welches mit dem entsprechenden Bodensalz kein Ion gemeinsam hat;

2. Berechnung der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung der beiden Bodensalze, wobei man jetzt der Rechnung nicht mehr die für reines Wasser geltenden Löslichkeiten, sondern die durch die Berechnung unter 1. gefundenen Werte zugrunde legt;

3. Berechnung der Löslichkeitsbeeinflussung eines jeden Bodensalzes durch dasjenige Alkalisalz, welches mit dem entsprechenden Bodensalz ein Ion gemeinsam hat, wobei in die Rechnung die unter 2. gefundenen Werte für die Löslichkeiten einzustellen sind.

Diese Reihenfolge der Berechnung ist deshalb so bequem, weil man damit zum Werte des Verhältnisses der wirklichen Löslichkeiten der beiden Bodensalze gelangt, ohne die numerischen Werte dieser Löslichkeiten berechnen zu müssen, was sehr mühsam wäre und zu keiner übersichtlichen Gesamtformel führen würde.

Bevor wir die Rechnung beginnen, müssen wir die Bezeichnung der darin vorkommenden Grössen festsetzen:

Die unbeeinflussten molekularen Löslichkeiten der beiden Bodensalze BC und BD seien m_{BC} und m_{BD} Grammole im Liter der Lösung; die zugehörigen Dissoziationsgrade seien α_{BC} und α_{BD}. Nach der ersten

Löslichkeitsbeeinflussung seien m'_{BC}, m'_{BD} bzw. α'_{BC}, α'_{BD}, und nach der zweiten Löslichkeitsbeeinflussung m''_{BC}, m''_{BD} bzw. α''_{BC}, α''_{BD} die entsprechenden Werte für die Löslichkeiten und Dissoziationsgrade der beiden Bodensalze. Die endgültigen für das System geltenden Löslichkeiten seien μ_{BC} und μ_{BD}. — α_{AC} und α_{AD} seien die Dissoziationsgrade der beiden Alkalisalze AC und AD.

Die Rechnung gestaltet sich nun folgendermassen:

a) Berechnung des Einflusses von AC auf m_{BD} und von AD auf m_{BC}.

Die Löslichkeitszunahmen von BD bzw. BC durch den Einfluss von AC bzw. AD seien f_{BD} bzw. f_{BC}.

Dann ist nach Noyes[1]):

$$f_{BD} = m_{BD} \cdot \alpha_{BD} \cdot \frac{1 - \alpha_{AC}}{\alpha_{AC}} \tag{1}$$

und

$$f_{BC} = m_{BC} \cdot \alpha_{BC} \cdot \frac{1 - \alpha_{AD}}{\alpha_{AD}}. \tag{2}$$

Für m'_{BD} und m'_{BC} erhält man also die Werte:

$$m'_{BD} = m_{BD} + m_{BD} \cdot \alpha_{BD} \cdot \frac{1 - \alpha_{AC}}{\alpha_{AC}} \tag{3}$$

und

$$m'_{BC} = m_{BC} + m_{BC} \cdot \alpha_{BC} \cdot \frac{1 - \alpha_{AD}}{\alpha_{AD}}. \tag{4}$$

b) Berechnung des Einflusses von BC bzw. BD auf m'_{BD} bzw. m'_{BC}.

Es ergibt sich aus den von Nernst aufgestellten Prinzipien[2]) die einfache Beziehung

$$\frac{m''_{BD}}{m''_{BC}} = \left[\frac{m'_{BD} \cdot \alpha'_{BD}}{m'_{BC} \cdot \alpha'_{BC}}\right]^2. \tag{5}$$

c) Berechnung des Einflusses von AD bzw. AC auf m''_{BD} bzw. m''_{BC}.

Die Anwendung des Satzes von der konstanten Löslichkeit des nicht dissoziierten Anteils ergibt in beiden Fällen:

$$\mu_{BD} \cdot (1 - \alpha_{AD}) = m''_{BD} \cdot (1 - \alpha''_{BD}) \tag{6}$$

und

$$\mu_{BC} \cdot (1 - \alpha_{AC}) = m''_{BC} \cdot (1 - \alpha''_{BC}). \tag{7}$$

Durch Division dieser beiden Gleichungen erhält man:

$$\frac{\mu_{BD}}{\mu_{BC}} = \frac{m''_{BD}}{m''_{BC}} \frac{(1 - \alpha''_{BD})(1 - \alpha_{AC})}{(1 - \alpha''_{BC})(1 - \alpha_{AD})}. \tag{8}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 263 (1890).

[2]) Vgl. auch A. A. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 253 (1890).

Setzt man in Gleichung (8) für $\frac{m''_{BD}}{m''_{BC}}$ den aus Gleichung (5) sich ergebenden Wert ein, so erhält man:

$$\frac{\mu_{BD}}{\mu_{BC}} = \left[\frac{m'_{BD} \cdot \alpha'_{BD}}{m'_{BC} \cdot \alpha'_{BC}}\right]^2 \cdot \frac{(1 - \alpha''_{BD})(1 - \alpha_{AC})}{(1 - \alpha''_{BC})(1 - \alpha_{AD})}. \tag{9}$$

Durch Substitution der Werte für m'_{BD} und m'_{BC} aus den Gleichungen (3) und (4) in Gleichung (9) ergibt sich:

$$\frac{\mu_{BD}}{\mu_{BC}} = \left[\frac{m_{BD} + m_{BD} \cdot \alpha_{BD} \cdot \frac{1 - \alpha_{AC}}{\alpha_{AC}}}{m_{BC} + m_{BC} \cdot \alpha_{BC} \cdot \frac{1 - \alpha_{AD}}{\alpha_{AD}}}\right]^2 \times \frac{\alpha'^2_{BD} \cdot (1 - \alpha''_{BD})(1 - \alpha_{AC})}{\alpha'^2_{BC} \cdot (1 - \alpha''_{BC})(1 - \alpha_{AD})}. \tag{10}$$

Diese Gleichung vereinfacht sich noch wesentlich dadurch, dass man für BC und BD ihrer geringen Löslichkeit wegen annähernd vollständige Dissoziation annehmen darf. Es kann daher näherungsweise $\alpha_{BD} = 1$, $\alpha'_{BD} = 1$, $\alpha''_{BD} = 1$, $\alpha_{BC} = 1$, $\alpha'_{BC} = 1$, $\alpha''_{BC} = 1$ und $1 - \alpha''_{BD} = 1 - \alpha''_{BC}$ gesetzt werden.

Man erhält dann:

$$\frac{\mu_{BD}}{\mu_{BC}} = \left[\frac{m_{BD} + m_{BD} \cdot \frac{1 - \alpha_{AC}}{\alpha_{AC}}}{m_{BC} + m_{BC} \cdot \frac{1 - \alpha_{AD}}{\alpha_{AD}}}\right]^2 \times \frac{1 - \alpha_{AC}}{1 - \alpha_{AD}} \tag{11}$$

und damit die endgültige Formel zur Berechnung des Verhältnisses der wirklichen Löslichkeiten der beiden Bodensalze im System.

Es war der einfacheren Darstellung wegen zunächst angenommen worden, die Ionen A, B, C und D seien alle einwertig. Die Gültigkeit der Gleichung (11) ist aber an diese weitgehende Einschränkung nicht gebunden, vielmehr muss Gleichung (11) auf alle isovalenten Systeme anwendbar sein, sofern keine irregulären Löslichkeitsbeeinflussungen auftreten. Für den Wert von $\frac{\mu_{BD}}{\mu_{BC}}$ ist es gleichgültig, ob man für m_{BD} und m_{BC} die äquivalenten oder die molekularen Löslichkeiten der beiden Bodensalze verwendet.

5. Prüfung der aufgestellten Formel an mehreren Bodensalzsystemen.

Wenn man mit Hilfe der Gleichung (11) die Lage der Teilungslinie (bzw. die Gleichgewichtskonstante) für das Lösungsgleichgewicht irgendeines isovalenten Bodensalzsystems bei irgendeiner Gesamt-

konzentration der beiden leichtlöslichen Salze AC und AD theoretisch voraussagen will, so muss man, da die in der Gleichung vorkommenden Konstanten α_{AC} und α_{AD} zunächst noch unbekannt sind, sich mit einer Näherungsrechnung bescheiden.

Zu diesem Zwecke nimmt man in erster grober Annäherung an, es fänden im System überhaupt keine Löslichkeitsbeeinflussungen statt. Dann ist nach dem Satze, dass im Teilungspunkte das Verhältnis der Löslichkeiten der beiden Bodensalze gleich ist dem Verhältnis der Konzentrationen der Anionen in der Lösung,

$$\frac{m_{BD}}{m_{BC}} = \frac{[D]}{[C]}, \qquad (12)$$

wobei $[C]$ und $[D]$ die Konzentrationen der beiden Anionen sind.

Man erhält aus Gleichung (12), da man m_{BD} und m_{BC}, die molekularen Löslichkeiten der beiden Bodensalze in reinem Wasser, kennt, einen ersten groben Näherungswert für $\frac{[D]}{[C]}$. Aus der ebenfalls bekannten Gesamtkonzentration C_{AC+AD} der Salze AC und AD lässt sich mit Hilfe von Leitfähigkeitsdaten ein mittlerer Dissoziationsgrad α_{AC+AD} berechnen, aus welchem sich ein mittlerer Wert für die Gesamtionenkonzentration $\Sigma[C] + [D]$ ergibt. Mit Hilfe der Werte für $\frac{[D]}{[C]}$ und $\Sigma[C] + [D]$ erhält man erste grobe Werte für $[D]$ und $[C]$. Aus Kurven, welche die gegenseitige Abhängigkeit zwischen α_{AC} und $[C]$ und zwischen α_{AD} und $[D]$ enthalten, lassen sich die zu den Ionenkonzentrationen $[C]$ und $[D]$ gehörigen Dissoziationsgrade α_{AC} und α_{AD} ablesen, und mit Hilfe von Kurven, welche die gegenseitige Abhängigkeit zwischen der Salzkonzentration $[AC]$ bzw. $[AD]$ und dem zugehörigen Dissoziationsgrad α_{AC} bzw. α_{AD} wiedergeben, findet man die ersten Werte für die Salzkonzentrationen $[AC]$ und $[AD]$ und damit einen ersten Wert für das Teilungsverhältnis des isovalenten Bodensalzsystems.

Nun setzt man die in erster Annäherung gefundenen Werte für α_{AC} und α_{AD} in die Gleichung (11) ein und erhält dadurch einen ersten Näherungswert für das Verhältnis $\frac{\mu_{BD}}{\mu_{BC}}$ und zugleich einen zweiten verbesserten Wert für das Verhältnis $\frac{[D]}{[C]}$. Man wiederholt jetzt die beschriebene Rechnung so oft, bis zwei aufeinander folgende Berechnungen konstante Werte für $[AC]$ und $[AD]$ ergeben. Das auf diese

Weise theoretisch gefundene Salzverhältnis $\frac{[AD]}{[AC]}$ muss dann mit dem experimentell gefundenen Teilungsverhältnisse übereinstimmen.

Da wir uns nicht die Aufgabe gestellt haben, mit Hilfe der Gleichung (11) die Lage der Teilungslinie isovalenter Systeme theoretisch vorauszusagen, sondern hier nur die Gültigkeit der Gleichung (11) an experimentellen Daten prüfen wollen, so haben wir auf die Anwendung der eben beschriebenen, etwas komplizierten Näherungsrechnung verzichtet[1], welche zur blossen Prüfung der Gleichung (11) unnötig ist. Wir konnten uns bei dieser Prüfung darauf beschränken, mit Verwendung der, aus dem experimentell gefundenen Teilungsverhältnis $\frac{[AD]}{[AC]}$ berechneten Dissoziationsgrade α_{AD} und α_{AC} darzutun, dass die Gleichung (11) für das Verhältnis $\frac{\mu_{BD}}{\mu_{BC}}$ Werte liefert, die mit den experimentell gefundenen Gleichgewichtskonstanten $\frac{[D]}{[C]}$ übereinstimmen. Auf diese einfache Weise wollen wir nun die Gleichung (11) an einigen Bodensalzsystemen prüfen:

a) Prüfung der Gleichung (11) am System $K_2CO_3 \mid CaC_2O_4 - K_2C_2O_4 \mid CaCO_3$.

Hier ist zu setzen $BD = CaC_2O_4$; $BC = CaCO_3$; $AC = K_2CO_3$ und $AD = K_2C_2O_4$. Durch diese Substitutionen geht die allgemeine Gleichung (11) über in die spezielle Gleichung (11')

$$\frac{\mu_{CaC_2O_4}}{\mu_{CaCO_3}} = \left[\frac{m_{CaC_2O_4} + m_{CaC_2O_4} \cdot \frac{1-\alpha_{K_2CO_3}}{\alpha_{K_2CO_3}}}{m_{CaCO_3} + m_{CaCO_3} \cdot \frac{1-\alpha_{K_2C_2O_4}}{\alpha_{K_2C_2O_4}}}\right]^2 \times \frac{1-\alpha_{K_2CO_3}}{1-\alpha_{K_2C_2O_4}}. \qquad (11')$$

Das Lösungsgleichgewicht wurde für die drei Konzentrationen 1·6,

---

[1] Beim System $K_2CO_3 \mid CaC_2O_4 - K_2C_2O_4 \mid CaCO_3$ würde diese Näherungsrechnung sofort den richtigen Wert geben, da nach den Versuchen

$$\frac{\mu_{BD}}{\mu_{BC}} \left(= \frac{\mu_{CaC_2O_4}}{\mu_{CaCO_3}}\right)$$

hier zufällig fast gleich

$$\frac{m_{BD}}{m_{BC}} \left(= \frac{m_{CaC_2O_4}}{m_{CaCO_3}}\right)$$

ist. Ob diese Übereinstimmung wirklich nur auf einer Kompensation beruht oder einen tieferen Grund hat, müssen wir dahingestellt sein lassen.

0·8 und 0·16 normal $\Sigma[K_2CO_3] + [K_2C_2O_4]$ ermittelt. Für 1·6 und 0·8 normale Lösungen lag das Teilungsverhältnis bei 0·75 Teilen K_2CO_3 und 0·25 Teilen $K_2C_2O_4$, für 0·16 normale Lösungen wurde es bei etwa 0·73 Teilen K_2CO_3 und 0·27 Teilen $K_2C_2O_4$ gefunden.

Die drei Paare von Dissoziationskonstanten $\alpha_{K_2CO_3}$ und $\alpha_{K_2C_2O_4}$, welche den drei verschiedenen Gesamtkaliumsalzkonzentrationen entsprechen, wurden angenähert auf Grund der vereinfachenden, aber nicht ganz richtigen Annahme berechnet, dass die beiden Kaliumsalze in gemeinsamer Lösung sich in ihrer Dissoziation nicht zurückdrängen. Wir

Tabelle 18.

Gesamtkaliumsalzkonzentration in Normalitäten	Wert des Teilungsverhältnisses $\frac{[K_2C_2O_4]}{[K_2CO_3]}$ bezogen auf die Summe $[K_2C_2O_4] + [K_2CO_3] = 1$	Dissoziationsgrade der beiden Kaliumsalze		Verhältnis der Anionenkonzentrationen $\frac{[C_2O_4'']}{[CO_3'']}$ in der Lösung bezogen auf die Summe $[C_2O_4''] + [CO_3''] = 1$	Verhältnis der wirklichen Löslichkeiten von CaC_2O_4 und $CaCO_3$ im System $\frac{\mu_{CaC_2O_4}}{\mu_{CaCO_3}}$ bezogen auf die Summe $\mu_{CaC_2O_4} + \mu_{CaCO_3} = 1$
		$\alpha_{K_2C_2O_4}$	$\alpha_{K_2CO_3}$		
1·6	$\frac{0·25\,[K_2C_2O_4]}{0·75\,[K_2CO_3]}$	0·668	0·520	$\frac{0·300\,[C_2O_4'']}{0·700\,[CO_3'']}$	$\frac{0·306\,[CaC_2O_4]}{0·694\,[CaCO_3]}$
0·8	$\frac{0·25\,[K_2C_2O_4]}{0·75\,[K_2CO_3]}$	0·708	0·576	$\frac{0·292\,[C_2O_4'']}{0·708\,[CO_3'']}$	$\frac{0·289\,[CaC_2O_4]}{0·711\,[CaCO_3]}$
0·16	$\frac{0·27\,[K_2C_2O_4]}{0·73\,[K_2CO_3]}$	0·819	0·698	$\frac{0·303\,[C_2O_4'']}{0·697\,[CO_3'']}$	$\frac{0·298\,[CaC_2O_4]}{0·702\,[CaCO_3]}$

konnten uns hier mit dieser vereinfachten Berechnung begnügen, da $\alpha_{K_2CO_3}$ und $\alpha_{K_2C_2O_4}$ für die in Betracht kommenden Teilkonzentrationen $[K_2CO_3]$ und $[K_2C_2O_4]$ sehr verschieden sind, weshalb kleine Fehler in der Berechnung von $\alpha_{K_2CO_3}$ und $\alpha_{K_2C_2O_4}$ den Wert des in der Gleichung (11') vorkommenden, sehr ins Gewicht fallenden Ausdruckes $\frac{1 - \alpha_{K_2CO_3}}{1 - \alpha_{K_2C_2O_4}}$ nur wenig beeinträchtigen. — $\alpha_{K_2CO_3}$ und $\alpha_{K_2C_2O_4}$ wurden für 18° aus den in den Kohlrausch-Holbornschen Tabellen[1]) enthaltenen Leitfähigkeitsdaten berechnet.

---

[1]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., 1916.

Für die molekularen Löslichkeiten von CaC_2O_4 und $CaCO_3$ wurden ebenfalls die von Kohlrausch angegebenen Werte verwendet, nämlich

$$m_{CaC_2O_4} = 0{\cdot}000043 \text{ Grammole/Liter und}$$

$$m_{CaCO_3} = 0{\cdot}0001 \text{ Grammole/Liter.}$$

Die Ergebnisse der Anwendung von Gleichung (11′) sind aus Tabelle 18 zu ersehen.

Durch Vergleich der in der letzten Spalte der Tabelle 18 stehenden Werte mit den entsprechenden Werten der vorletzten Spalte dieser Tabelle ergibt sich unmittelbar, dass die Gleichung (11′) sich bei allen drei untersuchten Gesamtkaliumsalzkonzentrationen bewährt, da sie für das Verhältnis $\frac{\mu_{CaC_2O_4}}{\mu_{CaCO_3}}$ stets Werte liefert, welche mit den experimentell gefundenen Werten des Verhältnisses $\frac{[C_2O_4'']}{[CO_3'']}$ übereinstimmen. Hiermit ist die Gültigkeit der allgemeinen Gleichung (11) in drei Fällen bewiesen. Oder, wenn wir, ohne aber damit einen Zirkelschluss begehen zu wollen, Gleichung (11) deduktiv als gültig voraussetzen, so ist die Übereinstimmung von $\frac{\mu_{CaC_2O_4}}{\mu_{CaCO_3}}$ mit $\frac{[C_2O_4'']}{[CO_3'']}$ ein Beweis des Satzes:

„Im Teilungspunkte isovalenter Bodensalzsysteme ist das Verhältnis der Löslichkeiten der Bodensalze gleich dem Verhältnis der in der Lösung befindlichen, sich austauschenden Ionen“.

Man hat die Wahl, was man voraussetzen will: den eben angeführten Satz oder die Gültigkeit der Gleichung (11). Das Vorstellungsvermögen muss der ersten Wahl den Vorzug geben. Dann gelangt man durch die Übereinstimmung der beiden Verhältnisse zu dem Schluss, dass im System $K_2CO_3 \mid CaC_2O_4 - K_2C_2O_4 \mid CaCO_3$ keine anderen Löslichkeitsbeeinflussungen auftreten als die von der Gleichung (11′) erfassten. Es ist damit bewiesen, dass sich in diesem System bei den gewählten Versuchsbedingungen weder feste Doppelsalze noch komplexe Ionen bilden.

b) Prüfung der Gleichung (11) an dem von C. Knüpffer[1]) untersuchten System $KCNS \mid TlCl - KCl \mid TlCNS$.

Hier ist in Gleichung (11) zu setzen für

$$BD = TlCl,\ BC = TlCNS,\ AC = KCNS,\ AD = KCl.$$

Dieses System tritt deshalb als Beweismaterial für die Gültigkeit der Gleichung (11) etwas zurück, weil die molekularen Löslichkeiten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 267 (1898).

der beiden Thalliumsalze nicht sehr verschieden sind und daher die Unterschiede zwischen den Werten für

$$\frac{m_{TlCl}}{m_{TlCNS}}, \quad \left(\frac{m_{TlCl}}{m_{TlCNS}}\right)^2$$

und dem aus der Gleichung (11) sich ergebenden Wert für

$$\frac{\mu_{TlCl}}{\mu_{TlCNS}}$$

nicht sehr gross sind. Darauf beruht es auch, dass bei diesem System bereits die Nernstsche Formel

$$k = \left(\frac{m_{TlCl}}{m_{TlCNS}}\right)^2$$

einen mit dem Experiment gut übereinstimmenden Wert für die Gleichgewichtskonstante des Systems liefert; es ist dies, wie schon hervorgehoben worden ist, auf eine Kompensation zurückzuführen.

Knüpffer ging von den festen, einheitlichen Thalliumsalzen oder von Mischungen derselben aus, auf welche er 0·1 norm. KCl- bzw. $KCNS$- oder zu gleichen Teilen gemischte 0·1 norm. Lösungen der beiden Kaliumsalze einwirken liess, und bestimmte das so von beiden Seiten erreichte Gleichgewicht für die drei Temperaturen 39·9°, 20° und 0·8°.

Wir haben die Gültigkeit der Gleichung (11) nur an dem für 20° gefundenen Gleichgewicht geprüft, da uns die Berechnung von m_{TlCl}, m_{TlCNS}, α_{KCl} und α_{KCNS} für die Temperaturen 39·9° und 0·8 zu unsicher schien.

Der von Knüpffer für 20° gefundene Wert des Quotienten $\frac{Cl_k}{CNS_k}$ ist im Mittel 1·24. Cl_k und CNS_k bezeichnen aber bei Knüpffer nicht die Anionenkonzentrationen, sondern die analytisch gefundenen Chlor- und Rhodanmengen. Führt man statt dieser die Anionenkonzentrationen $[Cl']$ und $[CNS']$ ein, was durch Multiplikation von Cl_k bzw. CNS_k mit α_{KCl} bzw. α_{KCNS} geschieht, so erhält man die eigentliche Gleichgewichtskonstante $\frac{[Cl']}{[CNS']} = 1{\cdot}236$, welche vom Wert für $\frac{Cl_k}{CNS_k}$ nur wenig verschieden ist; die Differenz zwischen den beiden Werten wird fast von den Versuchsfehlern überdeckt.

Die Werte für α_{KCl} und α_{KCNS} sind sehr wenig voneinander verschieden; Fehler in ihrer Berechnung würden also den Wert des Ausdruckes

$$\frac{1-\alpha_{AC}}{1-\alpha_{AD}}\left(=\frac{1-\alpha_{KCNS}}{1-\alpha_{KCl}}\right)$$

in Gleichung (11) stark beeinflussen. Man darf sich daher mit einer angenäherten Berechnung der beiden Dissoziationsgrade hier nicht begnügen, sondern muss die gegenseitige Dissoziationszurückdrängung der beiden Kaliumsalze berücksichtigen. α_{KCl} und α_{KCNS} wurden berechnet nach dem von A. A. Noyes und D. A. Kohr[1]) angegebenen Verfahren „zur Ableitung der Dissoziation zweier gelöster Salze in Gegenwart voneinander". Anf diesem Wege wurden für die Gleichgewichtslösung des Knüpfferschen Systems bei 20° die Dissoziationsgrade

$$\alpha_{KCl} = 0{\cdot}876, \quad \alpha_{KCNS} = 0{\cdot}879$$

gefunden.

Für die Löslichkeiten der beiden Thalliumsalze wurden die Zahlen

$$m_{TlCl} = 1{\cdot}36 \cdot 10^{-2} \text{ [Grammole/Liter] und}$$

$$m_{TlCNS} = 1{\cdot}21 \cdot 10^{-2} \text{ [Grammole/Liter]}$$

verwendet[2]).

Die Gleichung (11) ergibt dann für $\mu_{TlCl} : \mu_{TlCNS}$ den Wert 1·217, während Knüpffer für $[Cl'] : [CNS']$ den experimentellen Wert 1·236 fand. Der theoretisch berechnete Wert der Gleichgewichtskonstante weicht also um nur — 1·5% vom experimentell gefundenen ab. Durch Anwendung der Nernstschen Formel

$$\left(\frac{m_{TlCl}}{m_{TlCNS}}\right)^2 = k$$

erhält man für die Gleichgewichtskonstante den Wert 1·263, der infolge der bereits erwähnten Kompensation auch nur sehr wenig, nämlich um + 2·3% vom experimentellen Wert verschieden ist. Das einfache Verhältnis $\frac{m_{TlCl}}{m_{TlCNS}}$ weicht um — 9% vom Knüpfferschen Wert ab.

Die Gültigkeit der Gleichung (11) ist also auch am System

$$KCNS \mid TlCl - KCl \mid TlCNS$$

bewiesen.

c) Prüfung der Gleichung (11) an dem von A. A. Noyes und D. A. Kohr[3]) untersuchten System $KOH \mid AgCl - KCl \mid AgOH$.

Für dieses System ist in Gleichung (11)

$BD = AgCl$, $BC = AgOH$, $AC = KOH$ und $AD = KCl$ zu setzen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 340 (1903).

[2]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 336 (1903).

Noyes und Kohr liessen auf ein Gemisch von feuchtem Silberoxyd und Silberchlorid verdünnte (in einer ersten Versuchsreihe 0·35 normale und in einer zweiten Reihe 0·065 normale) Kaliumhydroxydlösung einwirken und bestimmten das bei 25° sich einstellende Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante $\frac{Cl'}{OH'}$ erwies sich für die beiden angewandten Konzentrationen als ziemlich konstant und hatte den mittleren Wert 0·0100, während die Nernstsche Formel[1]) den Wert 0·0048 liefert, der vom experimentell gefundenen um — 52% abweicht. Das einfache Verhältnis der für reines Wasser geltenden Löslichkeiten von *AgCl* und *AgOH* hat den Wert 0·07, der um + 700% vom experimentell gefundenen Wert für $\frac{[Cl']}{[OH']}$ verschieden ist. Das vorliegende System ist also besonders geeignet zur Prüfung der Gleichung (11), da die Werte für

$$\frac{m_{AgCl}}{m_{AgOH}} \quad \text{und} \quad \left(\frac{m_{AgCl}}{m_{AgOH}}\right)^2$$

enorme Differenzen zeigen gegenüber dem experimentellen Wert für $\frac{[Cl']}{[OH']}$.

Als Werte für die Löslichkeiten von *AgCl* und *AgOH* wurden die von Noyes und Kohr gebrauchten, nämlich

$$m_{AgCl} = 1{\cdot}50 \cdot 10^{-5} \text{ Grammole/Liter und}$$
$$m_{AgOH} = 2{\cdot}16 \cdot 10^{-4} \text{ Grammole/Liter,}$$

in Gleichung (11) eingesetzt.

Für α_{KCl} und α_{KOH} wurden ebenfalls die von Noyes und Kohr[2]) angegebenen Zahlen übernommen. Bei der stärkeren Konzentration der Gleichgewichtslösung ($\Sigma[KCl] + [KOH]$ etwa 0·35 norm.) setzen Noyes und Kohr $\alpha_{KCl} = 0{\cdot}90$ und $\alpha_{KOH} = 0{\cdot}84$; bei der schwächeren Konzentration ($\Sigma[KCl] + [KOH]$ etwa 0·065 norm.) finden sie

$$\alpha_{KCl} = 0{\cdot}95 \quad \text{und} \quad \alpha_{KOH} = 0{\cdot}90.$$

Wir haben absichtlich diese Zahlen beibehalten, obwohl sie nur abgerundet sind.

Berechnet man mit diesen Daten auf Grund der Gleichung (11) die Werte des Verhältnisses $\frac{\mu_{AgCl}}{\mu_{AgOH}}$ für die beiden Konzentrationen, so erhält man für die stärkere Konzentration (ΣK etwa 0·35 norm.) den

---

[1]) $k = \left(\frac{m_{AgCl}}{m_{AgOH}}\right)^2$.

[2]) Loc. cit. S. 340 und 341.

Wert 0·009 und für die schwächere Konzentration (ΣK etwa 0·065 norm.) den Wert 0·0108, während Noyes und Kohr für $\frac{[Cl']}{[OH']}$ in beiden Fällen den Wert 0·01 fanden. Die Gültigkeit der Gleichung (11) ist somit auch am System $KOH \mid AgCl - KCl \mid AgOH$ ausreichend bewiesen. Zugleich ist die Annahme von Noyes und Kohr, dass das Silberhydroxyd in gesättigter Lösung zu nur 70 % dissoziiert sei, überflüssig geworden.

d) Prüfung der Gleichung (11) am System
$K_2CO_3 \mid BaSO_4 - K_2SO_4 \mid BaCO_3$.

Hier ist in Gleichung (11) zu setzen

$BD = BaSO_4$, $BC = BaCO_3$, $AC = K_2CO_3$ und $AD = K_2SO_4$.

Wir haben bei diesem System das Teilungsverhältnis für die Konzentrationen $\Sigma K = 1·33$, 0·8, 0·16, 0·04 und 0·016 norm. festgestellt. Die Tabelle 19 enthält die experimentell gefundenen Teilungsverhältnisse.

Als Werte für die Löslichkeiten von $BaSO_4$ und $BaCO_3$ in reinem Wasser haben wir die bei Kohlrausch-Holborn (Tabelle 11) für 18° angegebenen Zahlen, nämlich

$$m_{BaSO_4} = 0·00001 \text{ Grammole/Liter und}$$
$$m_{BaCO_3} = 0·0001 \text{ Grammole/Liter}$$

zugrunde gelegt. Die Dissoziationsgrade $\alpha_{K_2CO_3}$ und $\alpha_{K_2SO_4}$ wurden, da ihre Werte für die in Betracht kommenden Teilkonzentrationen $[K_2CO_3]$ und $[K_2SO_4]$ beträchtlich verschieden sind und daher, wie bereits früher bemerkt, kleine Fehler in ihrer Berechnung das Endresultat nur wenig beeinflussen, ohne Berücksichtigung der gegenseitigen Dissoziationszurückdrängung der beiden Kaliumsalze berechnet.

In Tabelle 19 sind die den verschiedenen Gesamtkonzentrationen ΣK entsprechenden Werte für

$$\alpha_{K_2CO_3},\ \alpha_{K_2SO_4},\ \frac{[SO_4'']}{[CO_3'']} \text{ und } \frac{\mu_{BaSO_4}}{\mu_{BaCO_3}}$$

(letzteres Verhältnis nach Gleichung (11) berechnet) zusammengestellt.

Wie sich aus den in der letzten Spalte der Tabelle 19 stehenden Werten der Quotienten $\frac{k}{k'}$ ergibt, ist bei den höheren ΣK-Konzentrationen der experimentell gefundene Wert für $\frac{[SO_4'']}{[CO_3'']}$ um ein Vielfaches grösser als der aus der Gleichung (11) sich berechnende Wert für $\frac{\mu_{BaSO_4}}{\mu_{BaCO_3}}$. Mit sinkendem ΣK konvergieren k und k' um bei ΣK

= 0·016 norm. einander nahezu gleich zu werden. Da nach Meyerhoffer[1]) beim System $K_2CO_3 \mid BaSO_4 - K_2SO_4 \mid BaCO_3$ die Bildung fester Doppelsalze nicht in Betracht kommt, so müssen wir die Ursache für die vorliegende Anomalie in die flüssige Phase des Systems verlegen. Die Nichtübereinstimmung von k und k' bei höheren Gesamtkaliumsalzkonzentrationen zwingt uns also zu dem Schluss, dass bei $\Sigma K > 0{\cdot}016$ norm. Löslichkeitsbeeinflussungen auftreten, welche von der Gleichung (11) nicht erfasst werden. Rein formell betrachtet äussern sich, da $k > k'$ ist, diese irregulären Löslichkeitsbeeinflussungen

Tabelle 19.

Gesamt-kaliumsalz-konzentration in Normalitäten ΣK	Wert des Teilungs-verhältnisses $\frac{[K_2SO_4]}{[K_2CO_3]}$ bezogen auf die Summe $[K_2SO_4] + [K_2CO_3] = 1$	Dissoziationsgrade der beiden Kaliumsalze		Wert von $\frac{[SO_4'']}{[CO_3'']} = k$ (gefunden)	Wert von $\frac{\mu_{BaSO_4}}{\mu_{BaCO_3}} = k'$ (berechnet)	$\frac{k}{k'}$
		$\alpha_{K_2SO_4}$	$\alpha_{K_2CO_3}$			
1·33	$\frac{0{\cdot}30\ K_2SO_4}{0{\cdot}70\ K_2CO_3}$	0·615	0·541	0·4881	0·0155	31·5
0·8	$\frac{0{\cdot}25\ K_2SO_4}{0{\cdot}75\ K_2CO_3}$	0·662	0·576	0·3831	0·0166	23·1
0·16	$\frac{0{\cdot}20\ K_2SO_4}{0{\cdot}80\ K_2CO_3}$	0·790	0·692	0·2855	0·0192	14·9
0·04	$\frac{0{\cdot}10\ K_2SO_4}{0{\cdot}90\ K_2CO_3}$	0·895	0·786	0·1261	0·0267	4·7
0·016	$\frac{0{\cdot}05\ K_2SO_4}{0{\cdot}95\ K_2CO_3}$	0·962	0·843	0·0601	0·0536	1·12

so, als ob durch sie entweder die Löslichkeit des Bariumsulfats abnorm erhöht oder diejenige des Bariumkarbonats abnorm erniedrigt würde. Die zweite Annahme scheidet aus, da wohl regelwidrige Löslichkeitserhöhungen schwer löslicher Salze bekannt und theoretisch durch Komplexbildung mit anderen Salzen erklärbar sind, nicht aber regelwidrige Löslichkeitserniedrigungen. Als einzige Erklärung für die Nichtübereinstimmung von k und k' verbleibt also die, dass die Löslichkeit des Bariumsulfats durch Komplexbildung desselben mit einem der beiden Kaliumsalze regelwidrig erhöht wird.

[1]) Loc. cit. S. 523 und 524.

Aus Analogie mit der von E. C. Sullivan[1]) studierten Löslichkeitserhöhung des Calciumsulfats in konzentrierteren Ammoniumsulfatlösungen darf geschlossen werden, dass die von der Regel abweichende Löslichkeitserhöhung des Bariumsulfats durch die Bildung eines Doppelsalzes $BaSO_4 \cdot mK_2SO_4$ in der Lösung zustande kommt. In verdünnteren Lösungen ($\Sigma K < 0{\cdot}016$ norm.) findet, wie aus $k = k'$ folgt, keine derartige Komplexbildung statt; die Löslichkeit des Bariumsulfats wird nun durch das Kaliumsulfat regulär erniedrigt. Auch hierin besteht Analogie mit dem Verhalten des Calciumsulfats in verdünnteren Ammoniumsulfatlösungen.

6. Theoretische Behandlung des Systems: $K_2CrO_4 \mid AgJO_3 - KJO_3 \mid Ag_2CrO_4$.

Für dieses anisovalente Bodensalzsystem gelten nicht mehr die anschaulichen Beziehungen der Umsetzungen zu den Löslichkeiten der Bodensalze, wie sie bei den vorhergehenden isovalenten Systemen bestanden.

Die Umsetzungsvorgänge im System

$$K_2CrO_4 \mid AgJO_3 - KJO_3 \mid Ag_2CrO_4$$

werden qualitativ veranschaulicht durch die reversible Gleichung:

$$2\,AgJO_3 + CrO_4'' \rightleftarrows Ag_2CrO_4 + 2\,JO_3'.$$

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erhält man hieraus die Beziehung für das Guldberg-Waagesche Gleichgewicht

$$k_1\,[AgJO_3]^2 \cdot [CrO_4''] = k_2[Ag_2CrO_4] \cdot [JO_3']^2. \qquad \text{(a)}$$

Da die Umsetzungen nur in der flüssigen Phase des Systems erfolgen, sind die in der Gleichung (a) vorkommenden Grössen $[AgJO_3]$ und $[Ag_2CrO_4]$ identisch mit den tatsächlichen, für das System geltenden molekularen Löslichkeiten μ_{AgJO_3} und $\mu_{Ag_2CrO_4}$ der beiden Bodensalze, und da ferner durch diese spezifischen Grössen sowie durch die Konzentrationen und Wertigkeiten der sich beiderseits umsetzenden Ionen, und durch die konstante Versuchstemperatur die Lage des Guldberg-Waageschen Gleichgewichts für einen bestimmten Komplex äusserer Bedingungen vollkommen eindeutig bestimmt wird, ist

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 529—539 (1905). Nach Sullivan ist die Löslichkeit des Calciumsulfats in einer bei 25° konzentrierten (6 normalen) Ammoniumsulfatlösung zweimal so gross wie in Wasser, während sie in verdünnten (0·2 normalen) Ammoniumsulfatlösungen auf zwei Drittel des Wasserwertes sinkt.

kein Platz mehr für eine weitere durch die beiden verschiedenen Konstanten k_1 und k_2 ausgedrückte Verschiedenheit zwischen den beiden Gegenreaktionen, woraus folgt, dass $k_1 = k_2$ zu setzen ist.

Man erhält dann aus (a) die Beziehung

$$\frac{[JO_3']^2}{[CrO_4'']} = \frac{[\mu_{AgJO_3}]^2}{[\mu_{Ag_2CrO_4}]}. \qquad \text{(b)}$$

Für einen bestimmten Komplex äusserer Bedingungen ist der Ausdruck $\frac{[\mu_{AgJO_3}]^2}{[\mu_{Ag_2CrO_4}]}$ und damit auch der Ausdruck $\frac{[JO_3']}{[CrO_4'']}$ konstant.

Wir sehen uns nun vor die Aufgabe gestellt, die tatsächlichen Löslichkeiten μ_{AJO_3} und $\mu_{A_2CrO_4}$ in Beziehung zu setzen zu den für reines Wasser geltenden Löslichkeiten m_{AgJO_3} und $m_{Ag_2CrO_4}$.

Für Lösungen, die in bezug auf die Kaliumsalze unendlich verdünnt sind ($\Sigma K = 0$) gilt nach den von Nernst aufgestellten Prinzipien:

$$\frac{[\mu_{AgJO_3}]^2}{\mu_{Ag_2CrO_4}} = \frac{[m_{AgJO_3}]^4}{4\,[m_{Ag_2CrO_4}]^3}. \qquad \text{(c)}$$

Berechnet man mit Hilfe dieser Gleichung unter Zugrundelegung der für 18° geltenden Werte[1])

$$m_{AgJO_3} = 0{\cdot}00014 \text{ Grammole/Liter und}$$
$$m_{Ag_2CrO_4} = 0{\cdot}000076 \text{ Grammole/Liter}$$

die Gleichgewichtskonstante $\frac{[\mu_{AgJO_3}]^2}{\mu_{Ag_2CrO_4}}$ für $\Sigma K = 0$, so erhält man den Wert 0·00022.

Für $\Sigma K = 0{\cdot}2$ norm. hat die Gleichgewichtslösung des Systems nach Versuch Nr. 1 der Tabelle 17 in bezug auf die Kaliumsalze die Zusammensetzung: 0·007 molar KJO_3, 0·0865 molar K_2CrO_4 und 0·02 molar KNO_3.

Hieraus ergibt sich unter Verwendung der Dissoziationsgrade

$$\alpha_{KJO_3} = 0{\cdot}93 \quad \text{und} \quad \alpha_{K_2CrO_4} = 0{\cdot}70$$

für die Gleichgewichtskonstante $\frac{[JO_3']^2}{[CrO_4]}$ der Wert 0·0007, während Gleichung (c) den Wert 0·00022 liefert.

Es ist aber zu bedenken, dass die Gleichung (c) nur die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der beiden Bodensalze berücksichtigt. Für $\Sigma K > 0$ müssen deshalb in Gleichung (c) noch die durch die drei Kaliumsalze K_2CrO_4, KJO_3 und KNO_3 bewirkten Löslichkeitsverän-

[1]) Kohlrausch-Holborn, Tabelle 11.

derungen der beiden Bodensalze eingeführt werden. Die Einführung dieser Korrekturen in Gleichung (c) geschieht in vollkommener Analogie zum Aufbau der Gleichung (11). Man erhält dann Gleichung (c′):

$$\frac{[\mu_{AgJO_3}]^2}{\mu_{Ag_2CrO_4}} = \frac{\left[m_{AgJO_3} + f_{K_2CrO_4,\ AgJO_3} + m_{AgJO_3} \cdot \frac{1-\alpha_{KNO_3}}{\alpha_{KNO_3}}\right]^4}{4 \cdot [m_{Ag_2CrO_4} + f_{KJO_3,\ Ag_2CrO_4} + f_{KNO_3,\ Ag_2CrO_4}]^3} \cdot \frac{1-\alpha_{K_2CrO_4}}{1-\alpha_{KJO_3}} \cdot \quad (c')$$

Die in Gleichung (c′) vorkommenden Grössen f (mit Indizes), welche jeweils den Löslichkeitszuwachs des im Index stehenden Silbersalzes durch den Einfluss des im Index voranstehenden Kaliumsalzes bedeuten, können nicht berechnet werden, da die von Noyes[1]) bei der Ableitung seiner Formel

$$f = m_0 \cdot \alpha_0 \frac{1-\alpha'}{\alpha'}$$

gemachte Voraussetzung, dass die beiden aufeinander wirkenden Elektrolyte analog konstituiert sein müssen, für die Salzpaare

$$K_2CrO_4,\ AgJO_3;\ KJO_3,\ Ag_2CrO_4 \quad \text{und}$$
$$KNO_3,\ Ag_2CrO_4$$

nicht zutrifft.

Wenn wir deshalb notgedrungen alle löslichkeitserhöhenden Einflüsse, die ohnehin viel weniger ins Gewicht fallen als die Löslichkeitserniedrigungen, vernachlässigen, so nimmt Gleichung (c′) folgende reduzierte Form an:

$$\frac{[\mu_{AgJO_3}]^2}{\mu_{Ag_2CrO_4}} = \frac{[m_{AgJO_3}]^4}{4\,[m_{Ag_2CrO_4}]^3} \cdot \frac{1-\alpha_{K_2CrO_4}}{1-\alpha_{KJO_3}} \cdot \quad (c'')$$

Aus Gleichung (c″) erhält man (unter Verwendung der bereits angegebenen Zahlenwerte für die Löslichkeiten der Silbersalze in reinem Wasser und für die Dissoziationsgrade der beiden Kaliumsalze) die Gleichgewichtskonstante $\frac{[\mu_{AgJO_3}]^2}{\mu_{Ag_2CrO_4}} = 0{\cdot}0009$, also immerhin einen Wert, der mit dem experimentell gefundenen Wert $\frac{[JO_3']^2}{[CrO_4'']} = 0{\cdot}0007$ besser übereinstimmt als der aus der Gleichung (c) sich berechnende Wert 0·00022.

IV. Zusammenfassung.

Bezüglich der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit verweisen wir auf die S. 125 gegebene Zusammenstellung.

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie 6, 263 (1890).

Im theoretischen Teil der Abhandlung werden zunächst in elementarer Darstellung die Bedingungen erläutert, die den Lösungsgleichgewichten isovalenter Bodensalzsysteme von der Art der behandelten zugrunde liegen, wobei sowohl die Anwendung des geschlossenen Koordinatensystems als auch die Wahl der gemeinsamen gesättigten Lösung beider Bodensalze als Ausgangspunkt der Darstellung (Fig. 7) sich im Interesse der Klarheit und Übersichtlichkeit sehr nützlich erwiesen.

Hierauf wird versucht, die Gleichgewichtskonstante von reziproken Bodensalzsystemen theoretisch vollständig in ihre Komponenten aufzulösen. Dies gelingt für Systeme, bei denen nur gleichwertige Ionen sich umsetzen, durch Aufstellung einer Formel, welche im allgemeinen sämtliche im System auftretenden Beeinflussungen der Löslichkeit der beiden Bodensalze (und damit auch alle Beeinflussungen der Gleichgewichtskonstante) erfasst. Diese Löslichkeitsbeeinflussungen werden nach den von Nernst und A. A. Noyes angegebenen Formeln einzeln so berechnet, als ob jede für sich allein wirken würde, und hierauf in einer Reihenfolge miteinander kombiniert, die sich als die gedankenökonomisch beste erwies. Die Berechtigung zu dieser Kombination überhaupt wie zu ihrer willkürlichen Reihenfolge haben wir aus der Tatsache abgeleitet, dass das endgültige Gleichgewicht unabhängig ist von der Reihenfolge, in der die einzelnen Bestandteile des Systems in dieses eingeführt werden.

Die erwähnte Formel wird angewandt:

1. Auf das System

$$K_2CO_3 \mid CaC_2O_4 - K_2C_2O_4 \mid CaCO_3;$$

2. auf das von C. Knüpffer behandelte System

$$KCNS \mid TlCl - KCl \mid TlCNS;$$

3. auf das von A. A. Noyes und D. A. Kohr behandelte System

$$KOH \mid AgCl - KCl \mid AgOH;$$

4. auf das System

$$K_2CO_3 \mid BaSO_4 - K_2SO_4 \mid BaCO_3;$$

5. in abgeänderter Form auf das System

$$K_2CrO_4 \mid AgJO_3 - KJO_3 \mid Ag_2CrO_4.$$

Hierbei ergibt sich, dass bei den Systemen unter 1., 2., 3. und höchstwahrscheinlich auch 5. keine irregulären, von der Formel nicht erfassten Löslichkeitsbeeinflussungen auftreten, woraus folgt, dass bei diesen Systemen unter den gegebenen Versuchsbedingungen sich weder feste Doppelsalze bilden noch komplexe Ionen in der Lösung auftreten.

Nebenbei gelangt man durch die Anwendung der Formel auf das System

$$KOH \mid AgCl - KCl \mid AgOH$$

zu der Feststellung, dass die Annahme von A. A. Noyes und D. A. Kohr, das Silberhydroxyd sei in gesättigter (0·000216 norm.) Lösung zu nur 70% dissoziiert, nicht zutrifft.

Das System

$$K_2CO_3 \mid BaSO_4 - K_2SO_4 \mid BaCO_3$$

weist eine durch die Formel aufgedeckte, mit der Gesamtkaliumsalzkonzentration ΣK wachsende Anomalie auf, die ihre zwanglose Erklärung in einer regelwidrigen Löslichkeitserhöhung des Bariumsulfats findet. Diese Regelwidrigkeit bei $\Sigma K > 0{\cdot}016$ norm. wird nach Analogie mit dem von E. C. Sullivan studierten Verhalten des Calciumsulfats in Ammoniumsulfatlösungen durch Komplexbildung zwischen gelöstem Bariumsulfat und Kaliumsulfat zu erklären versucht.

München, Chem.-bodenkundl. Laboratorium der forstl.
Versuchsanstalt und Forschungsanstalt für Bodenkunde.
April 1921.

Thermodynamik der Mischungen.

Neunter Teil.

Von

Mario Basto Wagner.

(Eingegangen 23. 4. 21.)

Zur Theorie der Mischungswärme.

In der in dieser Abhandlungsreihe entwickelten thermodynamischen Theorie der chemischen Systeme — im Gegensatz zu der klassischen Thermodynamik, die die Gemische mit Rücksicht auf ihre unabhängigen Komponenten behandelt, können wir sie zweckmässig die „Thermodynamik der wahren Zusammensetzung" nennen, insofern sie nämlich die Systeme in bezug auf alle Molekülgattungen, also die wahren Komponenten, die die Systeme zusammensetzen, untersucht, — spielt der physikalische Anteil der Mischungswärme, die Grösse also, die wir bisher mit Q_p bezeichnet haben, eine eminente Rolle. In allen denjenigen mathematischen Beziehungen nämlich, welche nichtideale Systeme betreffen, tritt diese Grösse in einer oder der anderen Form auf. Es ist darum eine dringende Forderung unserer Theorie, diese Grösse einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Um die Betrachtungen und Rechnungen nicht unnötig zu verwickeln, wollen wir zunächst folgendes einfacheres Problem behandeln:

Es seien zwei chemisch einheitliche Flüssigkeiten gegeben, von denen jede aus einer einzigen Molekülgattung besteht. Beide mögen sich unter demselben Druck und bei derselben Temperatur befinden. Es sollen nun die Flüssigkeiten gemischt werden und zwar so, dass bei der Vermischung keinerlei chemische Vorgänge, wie Assoziationen, Dissoziationen oder sonstige Reaktionen, statthaben. Druck und Temperatur des Gemisches sollen im Endzustand dieselben sein wie die

der Komponenten vor der Vermischung. Unsere Aufgabe besteht nun darin, den praktisch geeignetsten Ausdruck für die mit dem so definierten Mischungsvorgang verbundene Wärmetönung, d. h. also für die Mischungswärme der Flüssigkeiten zu ermitteln.

Hierbei werden wir vorderhand nicht nach Ausdrücken suchen, die auf bestimmten Vorstellungen, seien sie kinetischer, quantentheoretischer oder sonstiger Natur, beruhen. Derartige Betrachtungen, die wir für äusserst dringend und wichtig erachten, werden wir uns für eine spätere Gelegenheit aufheben. Augenblicklich kommt es uns nur darauf an, Ausdrücke ausfindig zu machen, die rein mathematisch geeignet erscheinen, jene Grösse als Funktion der Molzahlen der Komponenten darzustellen.

Der physikalische Anteil der Mischungswärme wird im speziellen Fall, den wir zur Untersuchung herangezogen haben, gleich der totalen Mischungswärme sein. Da wir nämlich chemische Prozesse bei der Vermischung ausgeschlossen haben, ist der chemische Mischungswärmeanteil Q_c gleich Null.

Die Fundamentaltatsache, die wir nun zum Ausgangspunkt unserer Erörterungen wählen, ist die, dass Q_p eine homogene Funktion ersten Grades der Molekülzahlen n_1 und n_2 der Komponenten ist. Setzt man also ganz allgemein

$$Q_p = f(n_1, n_2),$$

so gilt auch die Beziehung

$$t \cdot Q_p = f(tn_1, tn_2),$$

worin t einen beliebigen Faktor darstellt.

Entwickeln wir jetzt $f(tn_1, tn_2)$ nach der Taylorschen Reihe, so wird

$$\left.\begin{aligned} Q_p = {} & n_1 \left(\frac{\partial Q_p}{\partial n_1}\right)_{\text{für } n_1 = n_2 = 0} + n_2 \left(\frac{\partial Q_p}{\partial n_2}\right)_{\text{für } n_1 = n_2 = 0} \\ & + \frac{t}{2} n_1^2 \left(\frac{\partial^2 Q_p}{\partial n_1^2}\right)_{\text{für } n_1 = n_2 = 0} + t n_1 n_2 \left(\frac{\partial^2 Q_p}{\partial n_1 \partial n_2}\right)_{\text{für } n_1 = n_2 = 0} \\ & + \frac{t}{2} n_2^2 \left(\frac{\partial^2 Q_p}{\partial n_2^2}\right)_{\text{für } n_1 = n_2 = 0} + \frac{t^2}{6} n_1^3 \left(\frac{\partial^3 Q_p}{\partial n_1^3}\right)_{\text{für } n_1 = n_2 = 0} \\ & + \frac{t^2}{2} n_1^2 n_2 \left(\frac{\partial^3 Q_p}{\partial n_1^2 \partial n_2}\right)_{\text{für } n_1 = n_2 = 0} + \frac{t^2}{2} n_1 n_2^2 \left(\frac{\partial^3 Q_p}{\partial n_1 \partial n_2^2}\right)_{\text{für } n_1 = n_2 = 0} \\ & + \frac{t^2}{6} n_2^3 \left(\frac{\partial^3 Q_p}{\partial n_2^3}\right)_{\text{für } n_1 = n_2 = 0} + \cdots \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Die vorliegende Entwicklung kann aber wohl nur dann für praktische Zwecke als brauchbar angesehen werden, wenn sie imstande ist, mit einer möglichst geringen Zahl von Gliedern qualitativ und quantitativ das Verhalten der Mischungswärme wiederzugeben. Denn offenbar würde eine weitgehende Berücksichtigung der höheren Glieder, einerseits langwierige und unübersichtliche Rechnungen erforderlich machen, andererseits unsere Hoffnung trügen, auf diesem Wege vielleicht einmal zu einem exakten Ausdruck für die Mischungswärme zu gelangen. Wir werden daher mit Vernachlässigung derjenigen Glieder, die von höherer als der dritten Ordnung sind, und mit etwas veränderter Bezeichnungsweise die folgende Beziehung auf ihre praktische Verwendbarkeit hin prüfen:

$$Q_p = n_1 u_1 + n_2 u_2 + t n_1^2 u_{11} + t n_1 n_2 u_{12} + t n_2^2 u_{22} + t^2 n_1^3 u_{111} + t^2 n_1^2 n_2 u_{112} + t^2 n_1 n_2^2 u_{122} + t^2 n_2^3 u_{222}.$$

Hierbei ist wohl zu beachten, dass die Grössen u_1, u_2, u_{11}, u_{12}, u_{22}, u_{111}, u_{112}, u_{122}, u_{222} nicht von den Molzahlen n_1 und n_2 abhängen dürfen.

Zur Prüfung dieser Beziehung werden wir natürlich nicht das quantitative Verhalten dieses oder jenes binären Gemisches verwenden, sondern vielmehr nach allgemeinen Kennzeichen der Mischungswärme suchen, die uns eventuell gestatten werden, obigen Ausdruck, falls er mit ihnen nicht in Einklang steht, zweckmässig abzuändern.

Als unumgängliche Bedingungen, denen ein Ausdruck für die Mischungswärme genügen muss, sehen wir nun folgende an:

1. Der Ausdruck muss eine homogene Funktion ersten Grades der Molzahlen n_1 und n_2 der Komponenten sein.

2. Der Ausdruck muss mit n_1 bzw. n_2 zugleich Null werden.

3. Der Ausdruck muss bei konstant gehaltenem, endlichem n_1 bzw. n_2 und unendlich wachsendem n_2 bzw. n_1 proportional n_1 bzw. n_2 werden.

4. Der Ausdruck muss bei diesen beiden Grenzübergängen im allgemeinen zu verschiedenen Proportionalitätsfaktoren führen.

Das erste Kriterium besagt, dass die Mischungswärme proportional der Menge der gebildeten Mischung ist.

Das zweite Kriterium besagt, dass die Mischungswärme mit dem Verschwinden einer der beiden Komponenten notwendig Null wird.

Das dritte Kriterium besagt, dass bei äusserst verdünnten Lösungen die Mischungswärme proportional der Menge des gelösten Stoffes ist.

Das vierte Kriterium endlich besagt, dass die „Mischungswärme bei äusserster Verdünnung“ im allgemeinen davon abhängt, welche der beiden Komponenten als Lösungsmittel fungiert.

Jede Funktion also, die diesen vier Grundbedingungen nicht genügt, werden wir als allgemeingültigen Ausdruck für die Mischungswärme verwerfen müssen.

Auf Grund des ersten Kriteriums werden wir nach der Abtrennung der höheren Potenzen dem Faktor t nicht mehr jeden beliebigen Wert erteilen können, da dann die Funktion im allgemeinen inhomogen werden würde. Brauchbare Werte für t sind dagegen unter anderen

$$\frac{1}{n_1+n_2},\ \frac{1}{n_1}\ \text{bzw.}\ \frac{1}{n_2},\ \frac{n_1 n_2}{(n_1+n_2)^2},\ \frac{n_1}{(n_1+n_2)^2}\ \text{bzw.}\ \frac{n_2}{(n_1+n_2)^2}\ \text{usw.}$$

Setzen wir zunächst

$$t=\frac{1}{n_1+n_2},$$

ein Wert, der uns besonders empfehlenswert erscheint, so ist, damit auch die zweite Forderung erfüllt wird, offenbar erforderlich, dass

$$u_1 = u_2 = u_{11} = u_{22} = u_{111} = u_{222} = 0$$

wird. Wir erhalten dann

$$Q_p = \frac{n_1 n_2}{n_1+n_2}\left[u_{12} + \frac{n_1}{n_1+n_2} u_{112} + \frac{n_2}{n_1+n_2} u_{122}\right]. \tag{2}$$

Dieser Ausdruck genügt übrigens auch der dritten und vierten Bedingung, denn es wird für konstantes n_2 und unendlich wachsendes n_1

$$Q_p = n_2 (u_{12} + u_{112})$$

und für konstantes n_1 und unendlich wachsendes n_2

$$Q_p = n_1 (u_{12} + u_{122}),$$

und es sind im allgemeinen die Koeffizienten $(u_{12} + u_{112})$ und $(u_{12} + u_{122})$ voneinander verschieden. Die Beziehung (2) stellt also einen, wenigstens in bezug auf die obigen Kriterien geeigneten Ausdruck für die Mischungswärme dar.

Hätten wir nur die quadratischen Glieder von (1) berücksichtigt, so wären wir zu der Beziehung

$$Q_p = \frac{n_1 n_2}{n_1+n_2} u_{12}$$

gelangt, die wohl den drei ersten Bedingungen, dagegen nicht der vierten genügt.

Hieraus folgt aber, dass man bei der Verwendung der Taylorschen Reihenentwicklung zur Darstellung der Energie und des Volumens einer Mischung nicht erwarten darf, das Verhalten der

Mischung qualitativ und quantitativ vollständig zu beschreiben, wenn man die Reihe schon nach den quadratischen Gliedern abbricht.

Wie die Erfahrung zu lehren scheint, sind die mit der Vermischung von Flüssigkeiten verbundenen Energieänderungen, bei Ausschluss chemischer Prozesses, verhältnismässig klein. Man wird daher erwarten dürfen, wenn man zudem die auf diesem Gebiete grossen experimentellen Fehlergrenzen bedenkt, dass die quantitativen Verhältnisse auch noch recht gut durch folgende Relation wiedergegeben werden, die man aus der vorhergehenden erhält, wenn man darin $u_{12} = 0$ setzt:

$$Q_p = \frac{n_1^2 n_2}{(n_1 + n_2)^2} u_{112} + \frac{n_1 n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} u_{122}. \tag{3}$$

Fragen wir jetzt von einem allgemeineren Standpunkt aus, ob es wahrscheinlich ist, dass irgendwie geartete Betrachtungen, etwa molekular- oder quantentheoretischer Natur, zu *einfacheren* Ausdrücken für die Mischungswärme führen können, so scheint mir, dass die Antwort vorderhand verneinend lauten muss. Abgesehen von den Unsicherheiten und Vereinfachungen, die mit solchen Überlegungen verbunden sind, führen dieselben meist zu recht verwickelten Beziehungen. Damit soll nicht gesagt sein, dass man derartige Untersuchungen besser unterlassen sollte. Wir halten dieselben im Gegenteil für dringend und nötig, handelt es sich dabei doch im Grunde darum, die physikalische Bedeutung der Grössen u_{12}, u_{112}, u_{122} (oder eventuell anderer derartigen Koeffizienten) und deren Zusammenhang mit anderen Eigenschaften der Komponenten und der Mischung aufzudecken.

Sollten übrigens die Ausdrücke (2) oder (3) nicht den Tatsachen entsprechen, so kann man in der Reihenentwicklung (1) die Glieder der vierten und, wenn nötig, der fünften Ordnung mitberücksichtigen.

Es sei schliesslich darauf hingewiesen, dass die Darstellung der Mischungswärme in der Form einer Summe, deren Summanden Produkte zweier Faktoren sind, von denen der eine nur die molekularen Konzentrationen enthält und der andere lediglich Funktion des Drucks und der Temperatur ist, für unsere Theorie von sehr wesentlichem Vorteil ist, da in derselben häufig das Integral

$$\int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p}{\partial T} \, dT$$

vorkommt, deren Darstellung als Funktion der Konzentrationen meist äusserst wünschenswert ist.

Wenn wir nun zur Prüfung anderer Werte für t übergehen, so zeigt es sich, dass beispielsweise die von Jahn[1]) verwendete Substitution

$$t = \frac{1}{n_1} \text{ bzw. } t = \frac{1}{n_2}$$

für unsere Zwecke sich als unbrauchbar erweist. Der Ausdruck für die Energie in der Jahnschen Form:

$$U = n_1 u_1 + n_2 u_2 + \frac{n_1^2}{n_1} u_{11} + \frac{n_1 n_2}{n_1} u_{12} + \frac{n_2^2}{n_1} u_{22}$$

stellt somit keine geeignete Funktionsform dar, um das gesamte Konzentrationsgebiet quantitativ zu beschreiben.

Dagegen genügen unseren Ansprüchen der Wert

$$t = \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^3} \tag{4}$$

und alle diejenigen, die man aus diesem durch Multiplikation mit $\frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}$ oder einer Potenz davon erhalten kann. Für die Substitution (4) wird beispielsweise, bei alleiniger Berücksichtigung der quadratischen Glieder

$$Q_p = \frac{n_1^3 n_2}{(n_1 + n_2)^3} u_{11} + \frac{n_1^2 n_2^2}{(n_1 + n_3)^3} u_{12} + \frac{n_1 n_2^3}{(n_1 + n_2)^3} u_{22}.$$

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die von uns im ersten Teil[2]) abgeleitete Reihenentwicklung für die Mischungswärme eines rein physikalischen binären Gemisches, wenn überhaupt irgendwo abgebrochen, im Prinzip nicht ausreicht, um das Verhalten einer Mischung bei allen Konzentrationen darzustellen. Er mag höchstens dazu dienen, die Verhältnisse innerhalb mehr oder minder enger Konzentrationsintervalle wiederzugeben. Daraus folgt aber unter anderem, dass die Lösungsgleichungen, die uns Margules für die Duhem-Margulessche Beziehung gab[3]), praktisch nicht als besonders empfehlenswert anzusehen sind. Wir werden hierauf und auf andere mit der Mischungswärme in Zusammenhang stehende Dinge bald wieder zu sprechen kommen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 257 (1902).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 613 (1919).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 616 (1919).

Lissabon, April 1921.

Bücherschau.

Praktikum der physikalischen Chemie, insbesondere der Kolloidchemie für Mediziner und Biologen von Prof. Dr. med. Leonor Michaelis. 160 Seiten mit 32 Abbildungen. Berlin, J. Springer, 1921. Preis geh. M. 26.—.

Der grösste Teil der hier mitgeteilten Vorschriften ist biologischer Art und soll Medizinern und Biologen als genaue Anleitung zur Ausführung sicher durchführbarer instruktiver Versuche geben. Bekannte Methoden der physikalischen Chemie, wie Elektrometrie und besonders Leitfähigkeit, sind kürzer behandelt, ausführlicher Indikatoren, Oberflächenspannung und Kolloidreaktionen. Versuchsbeschreibung und theoretische Erklärung sind durchweg sorgfältig korrekt und zweckmässig abgefasst; ein Versehen befindet sich auf S. 137, wo für die Beweglichkeit des Wasserstoffions ein ganz unmöglicher Wert angegeben ist.

Das Heft wird vermutlich trotz seines hohen Preises viel Verbreitung finden.

C. D.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden herausgegeben von Prof. Dr. Emil Abderhalden. Abteilung I, Chemische Methoden, Teil 1, Heft 1: Darstellung der wichtigsten anorganischen und organischen Reagentien von Dr. Krämer und Dr. Schrader. Teil 4, Heft 1: Kohlenwasserstoffe von Dr. H. Spinner. Teil 9: Alkaloide von Prof. Julius Schmidt und Prof. Victor Grafe. Abteilung III, Physikalisch-Chemische Methoden B, Heft 1: Methoden zur Erforschung der feineren Struktur von Gelen von Dr. W. Bachmann. Spezielle Methoden der Diffusion von Dr. Raphael Ed. Liesegang. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien.

Der Berichterstatter muss um Nachsicht dafür bitten, dass er die Titel der vorstehend genannten Bücher im Interesse der Papierersparnis nicht in vollem Umfange wiedergibt. Wenn die Besprechung des ungeheuer weitläufig angelegten Sammelwerkes diesem im Umfange einigermassen entsprechen sollte, so würde sie wohl gleich ein besonderes Heft der Zeitschrift füllen. Bezeichnend für die Grösse des Unternehmens ist der Umstand, dass schon das Einführungsheft des Herausgebers, welches auf 42 Seiten fast nur die Disposition der ganzen Enzyklopädie und die Namen der vierhundert Mitarbeiter enthält, als besonderer Teil käuflich ist. Man bewundert den Mut der Verlagsfirma und die Arbeitskraft und das Organisationstalent des Herausgebers, die ein solch riesiges Werk in diesen Zeiten zustande zu bringen gedenken. Die Durchsicht des Einführungsheftes lässt erkennen, dass unter der Bezeichnung „biologische Arbeitsmethoden" nicht nur die gesamte Technik des Biologen, Physiologen, Klinikers und Pathologen verstanden wird, sondern auch physikalische, chemische, mineralogische und psychologische Methoden, soweit sie nur irgendeine Beziehung zu biologischen Fragen haben können.

Die 13 Hauptabteilungen des ganzen Werkes sind bezeichnet als: Chemische, physikalische, physikalisch-chemische, angewandte chemische und physikalische, angewandte chemische physikalisch-chemische und biologische, experimentell-psychologische, experi-

mentell morphologisch-pathologische Methoden, ferner solche der Erforschung der Leistungen des tierischen Organismus, der Geologie, Mineralogie, Paläobiologie und Geographie, der Erforschung der Leistungen des Pflanzenorganismus und der Immunitätsforschung.

Von den bisher erschienenen Teilen liegen dem Berichterstatter bis jetzt nur die obengenannten vier vor; über weitere Teile, die für die Leser dieser Zeitschrift von grösserem Interesse sein würden, kann daher vorläufig nicht berichtet werden.

Das erstgenannte Heft von Krämer und Schrader bringt auf 148 Seiten eine recht brauchbare, durch gute Figuren unterstützte Zusammenstellung einer erheblichen Zahl von anorganischen und organischen Präparaten, deren Auswahl wohl mit Rücksicht auf die Tendenz des Gesamtwerkes getroffen ist. Als technischer Mangel fällt bei ihm wie bei dem folgenden das Fehlen eines Registers auf, das mit einer Druckseite gegenüber dem ganzen Umfange nicht ins Gewicht gefallen wäre. (Vielleicht soll ein Register nicht jedem Heft, sondern nur grösseren Teilen beigefügt werden; die Zweckmässigkeit dieser Anordnung wird nicht allgemein einleuchten.) Dieses Heft von Spinner umfasst nur knapp vier Bogen und behandelt die allgemeinen analytischen Methoden und Vorschriften für Darstellung und Isolierung biologisch wichtiger Kohlenwasserstoffe. Bei der Kürze dieser Darstellung fällt auf, dass ganze vier Seiten für eine Tabelle der Dichte von Wasserstoff aufgewendet worden sind, die durch eine wenige Zeilen umfassende Formel leicht zu ersetzen wäre. Es darf doch jedem Benutzer zugemutet werden, die einfache stöchiometrische Rechnung mit Hilfe des Gasgesetzes und der Angaben über Feuchtigkeitsgehalt eines Gases in wenigen Minuten durchzuführen.

Als sehr gut gelungen muss der umfangreiche Band über Alkaloide bezeichnet werden. Wenn nicht dieser — als erste Lieferung des Gesamtwerkes — das Vorwort des Herausgebers enthielte, könnte man annehmen, er sei als selbständiges Werk aus der Initiative der beiden Verfasser selbst hervorgegangen, die ihre gründliche Kenntnis dieses Gebietes ihren chemischen Fachgenossen zugute kommen lassen wollten. Professor Grafe gibt eine verhältnismässig kurze, aber sehr inhaltreiche Darstellung des analytischen Nachweises, sodann folgt der Hauptteil, in dem Professor J. Schmidt ausführlich die gesamte Chemie der Alkaloide — unter Berücksichtigung der Pharmakologie — behandelt.

Sehr interessante und für Biologen höchst wichtige Mitteilungen umfasst das letzte Heft. Hier werden zunächst von Dr. Bachmann die kolloid-chemischen Methoden der Untersuchung von Gelen kurz besprochen, hauptsächlich die Ultramikroskopie; sodann beschreibt Dr. Liesegang die Diffusion in Gallerten, zu deren experimenteller Erforschung er bekanntlich selbst sehr viel beigetragen hat.

Die Ausstattung der vorliegenden Bände kann nur gelobt werden. Der Druck ist klar, sauber und leicht lesbar. Wenn es gelingt, das ganze Werk in dieser äusseren Form zum Abschluss zu bringen, so darf der Verleger stolz auf seine Leistung sein.

C. D.

Die Reaktionen des freien Stickstoffs von W. Moldenhauer. 178 Seiten mit drei Textabbildungen. Berlin, Verlag von Gebrüder Borntäger, 1920. Preis 26 M.

Die wachsende wirtschaftliche Bedeutung der Bindung des freien Stickstoffs hat die Veröffentlichung einer grossen Zahl von Einzelschriften zur Folge gehabt, in denen die technischen Verfahren und ihre wirtschaftlichen Aussichten erörtert werden. Für die Technik kommt aber bisher nur ein kleiner Bruchteil der überhaupt bekannten Re-

aktionen des freien Stickstoffs in Betracht; die übrigen hatten bisher keine zusammenfassende Bearbeitung gefunden, so dass das Erscheinen der vorliegenden Schrift entschieden eine Lücke ausfüllt.

Der Verf. bespricht der Reihe nach die Reaktionen des freien Stickstoffs mit den übrigen Elementen. Dass die dabei eingehaltene Reihenfolge einigermassen willkürlich erscheint, macht wenig aus, da ausser dem Inhaltsverzeichnis ein alphabetisches Register das Aufsuchen der einzelnen Elemente erleichtert.

Liest man in dem Buch, so ist man überrascht über die Fülle der interessanten Beobachtungen, die schon vorliegen und von denen viele zu weiterer Forschung verlocken. Besonders das Verhalten des aktiven Stickstoffs bietet noch ungelöste Probleme. Einen verhältnismässig breiten Raum nehmen natürlich die Reaktionen des Stickstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff ein, über die die Darstellung des Verf. einen guten Überblick gewährt.

Das Buch kann nicht nur als Nachschlagewerk, sondern auch als interessante Lektüre empfohlen werden. *Halban.*

Einführung in die physikalische Chemie für Biochemiker, Mediziner, Pharmazeuten und Naturwissenschaftler von Dr. Walther Dietrich. 106 Seiten mit 6 Figuren. Berlin, J. Springer, 1921. — Preis M. 20.—.

Der Verfasser behandelt nur solche physikalisch-chemische Gebiete, die für den von ihm bezeichneten Leserkreis gegenwärtig hauptsächlich von Interesse sind: Osmose, elektrolytische Dissoziation, Ionengleichgewichte, besonders mit Rücksicht auf Acidität und Alkalescenz, ferner Oberflächenerscheinungen und Kolloidlehre. Wenn er noch einiges über andere Kapitel hinzugefügt hätte, die biologisch wichtig sind, wie Reibung und Reaktionsgesckwindigkeit, so hätte das kleine Heft, das im übrigen zweckentsprechend und sachlich korrekt abgefasst ist, an Brauchbarkeit nur gewinnen können. *C. D.*

Die Äthylenoxyde, ihre Darstellung und Eigenschaften, von Dr. Sven Bodforss, Drontheim (Norwegen). Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau, Band 26. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1920. 83 Seiten. Preis M. 5.—.

Von den Äthylenoxyden, d. h. den organischen Verbindungen, welche den Dreiring aus 2 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom enthalten, weiss der praktisch arbeitende Chemiker meist nicht viel. In den grossen Lehrbüchern werden die Verbindungen meistens nur gelegentlich zur Ergänzung oder zur Erklärung eigentümlicher Umlagerungen herangezogen. Es ist deshalb immer recht nützlich, wenn gelegentlich Monographien über solche entlegenen Substanzen herausgegeben werden. Der Verfasser hat mit anerkennenswerter Gründlichkeit die gesamte Literatur über die Äthylenoxyde zusammengetragen und an der Hand dieses Materials eine Besprechung der Darstellung und Eigenschaften dieser Substanzen gegeben. Die Äthylenoxyde interessieren hauptsächlich wegen ihrer Veränderlichkeit, ihrer leichten Isomerisierung und Spaltbarkeit. Sie sind deshalb häufig als hypothetische Zwischenprodukte bei ungewöhnlichen Reaktionen herangezogen worden, und es ist deshalb mit Recht vom Verfasser Kritik geübt, ob solche Hypothesen mit der Chemie der Äthylenoxyde vereinbar sind. *Reddelien.*

Chemie der anorganischen Komplexverbindungen von Dr. Robert Schwarz. 71 Seiten. Berlin und Leipzig 1920. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger. Preis geh. M. 10.—.

Die kleine Schrift ist für Studierende bestimmt und soll zur Einführung in die Kenntnis der Lehre von den anorganischen Komplexverbindungen und zur Vorbereitung für das Studium von Werners Monographie dienen. Hierfür dürfte es, vermöge der leichtverständlichen Darstellung, recht wohl geeignet erscheinen. Von Einzelheiten ist ausser einem unwesentlichen Rechenfehler (S. 41) bezüglich der prozentualen Zusammensetzung von Acetylen und Benzol nichts zu erwähnen. *C. D.*

Die Fabrikation der Margarine, des Glycerins und Stearins von Dr. W. Fahrion in Feuerbach-Stuttgart. (Sammlung Göschen Nr. 829), Vereinigung wissenschaftlicher Verleger Walter de Gruyter & Co. Berlin W 10 und Leipzig. Preis M. 2.10 und 100% Verleger-Teuerungszuschlag.

Ein ausgezeichnetes kleines Büchlein! Es ist erstaunlich, wieviel Wissenswertes und Interessantes der Verfasser in diesem kleinen Werk zusammengedrängt hat. Von der Margarine-, Glycerin- und Stearinfabrikation werden nicht in herkömmlicher Weise die Gewinnungsmethoden einfach aufgezählt, sondern es wird auch auf die geschichtliche Entwicklung eingegangen, es wird auf die während des Krieges entstandenen Schwierigkeiten und neuen Methoden hingewiesen, und schliesslich werden auch ernährungsphysiologische Probleme (z. B. die Vitamine) gestreift. Und das alles doch ausführlich genug, dass auch der Laie einen guten Einblick in die Fabrikationsweise und auch Verständnis für die Chemie dieser Technik gewinnen kann. *Reddelien.*

Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe, herausgegeben von Raphael Ed. Liesegang. Band I: Analytische Chemie von Dr. Th. Döring. 97 Seiten. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff. Preis geh. M. 12.—.

In der Zeit der grossen Papierteuerung erscheinen fast mehr neue Bücher und Sammelwerke als vorher. Die durch das vorliegende neue Heft eingeführte neue Sammlung soll, dem Vorwort gemäss, in gedrängter Form eine Auswahl des Wichtigsten bieten, was In- und Ausland seit 1914 geleistet haben. Ein solches Unternehmen kann recht nützlich sein, zumal gerade in Deutschland die ausländische Literatur der Kriegsjahre unzugänglich ist, wenn man dabei systematisch zu Werke geht und die wichtigen Gebiete bevorzugt.

Das vorliegende, von einem bekannten Analytiker verfasste Heft behandelt die Entwicklung der chemischen Analyse, sowohl hinsichtlich der Verbesserung bekannter Methoden, wie der auf Einführung neuer Reagentien und Apparate beruhenden neuen Verfahren. Es ist nicht so ausführlich abgefasst, dass es ein Handbuch ersetzen könnte, geht vielmehr in Einzelheiten nicht tief ein, bietet aber anderseits wesentlich mehr als die aus Fachzeitschriften bekannten viertel- oder halbjährigen Berichte, die meist kaum mehr sind als Literaturzitate mit etwas unnötigem Text dazwischen. Es scheint, dass der Verfasser bei der Bearbeitung des sehr reichen Materials dies rechte Mass gut getroffen hat. *C. D.*
